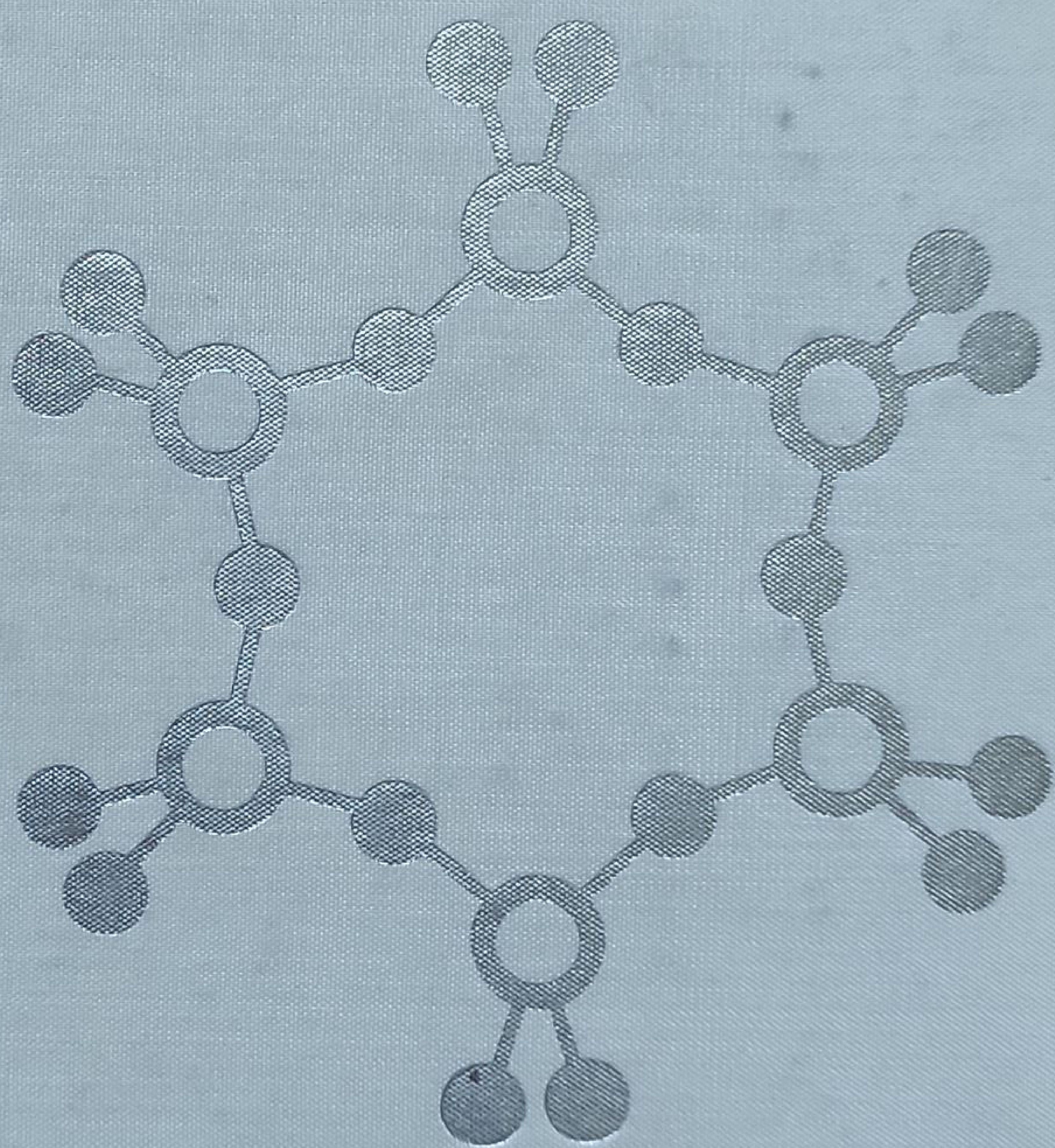
CRISTOFOR SIMIONESCU
CLEOPATRA VASILIU OPREA

TRATAT DE CHIMIA COMPUŞILOR MACROMOLECULARI

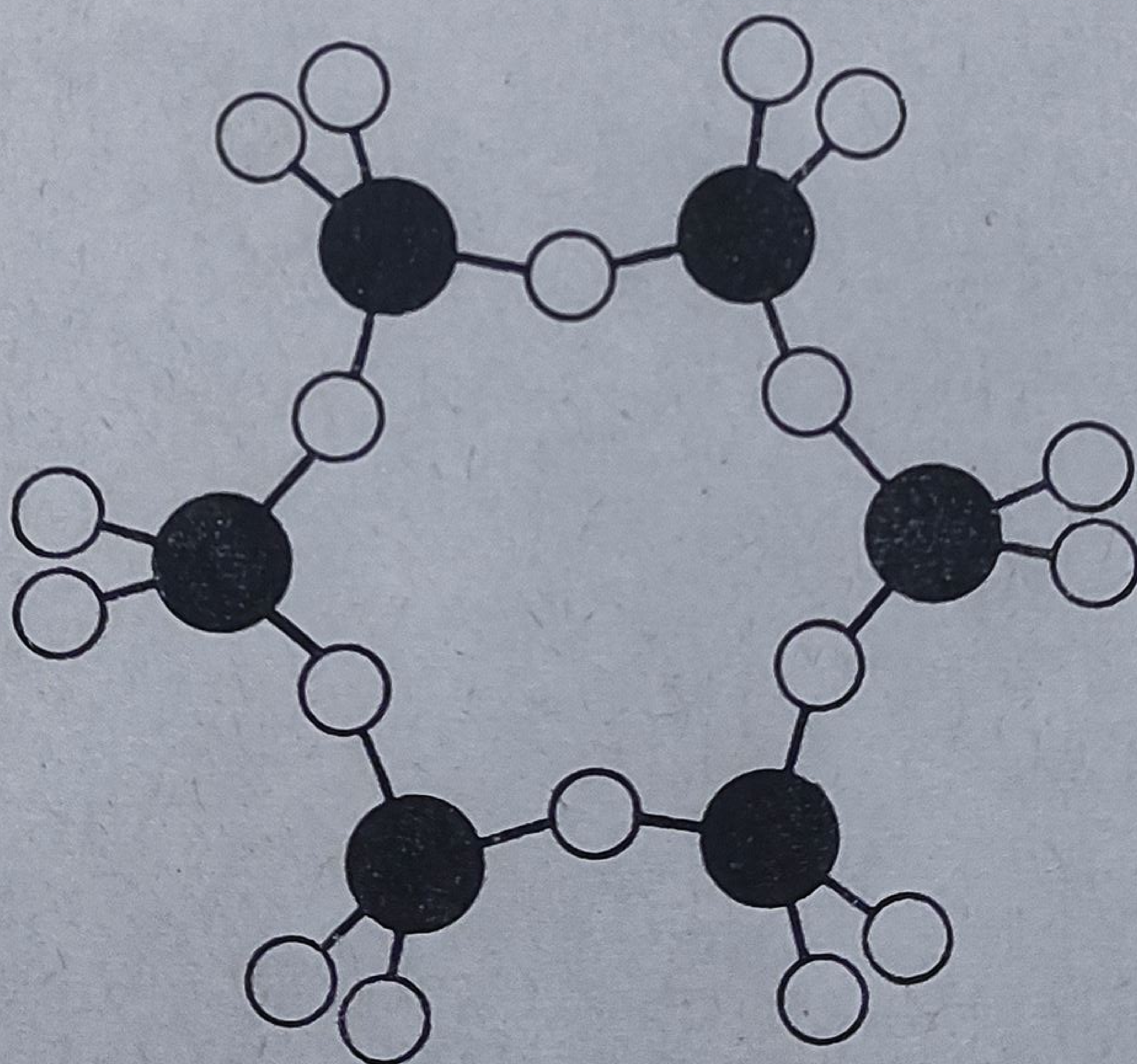


EDITURA DIDACTICĂ ŞI PEDAGOGICĂ
BUCUREŞTI

MINISTERUL EDUCAŢIEI ŞI ÎNVĂŢĂMÎNTULUI



EDITURA DIDACTICĂ ŞI PEDAGOGICĂ, BUCUREŞTI, 1973



Cuvînt înainte

Chimia macromoleculară a devenit în ultimele decenii, alături de biochimie, disciplină de front a științei moderne. Anual apar pe plan mondial, lucrări de ansamblu, care cuprind ultimele rezultate ale științei despre polimeri și dezvoltări ale ramurilor sale devenite clasice. Este încă restrîns numărul încercărilor de a realiza un tratat de chimie macromoleculară, care să înmănuncheze într-un tot, problemele de fizica, fizico-chimia polimerilor cu cele de sinteză și cu proprietățile compușilor macromoleculari. Din acest motiv și pentru că, după opinia noastră, nu există pe plan național o lucrare de acest tip și de nivel corespunzător, ne-am încumetat să ne concentrăm eforturile, pentru ca după modelul ,,Tratatului elementar de chimie organică'' al Acad. C. D. Nenițescu, să elaborăm un tratat de chimie macromoleculară nu numai pentru uzul studenților și specialiștilor, ci și pentru a clarifica și definitiva unele probleme ale domeniului (nomenclatura românească, succesiunea logică a capitolelor, interdependența cu științele de graniță, interdependența în interiorul însuși al problematicii abordate, etc.).

Se cere credem ca o lucrare de astfel de proporții să fie totuși pe cît posibil lipsită de amănunte nesemnificative, să nu cuprindă dezvoltări neproporționale ale diferitelor capitole, după sensibilități subiective și în sfîrșit, să atragă cititorul și să-l introducă pe nesimțite către fondul disciplinei.

Acestea fiind obiectivele principale, este imposibil ca lucrarea să fie cuprinsă într-un singur volum și de aceea ea se va desfășura pe mai multe secțiuni (volume).

Primul volum tratează în introducere importanța polimerilor înalți, istoricul, clasificarea, nomenclatura, apoi prezintă polimerii anorganici, element-organici și sinteza prin polimerizare radicalică.

Sîntem deplin conştienţi de imperfecţiunile pe care le prezintă o lucrare de asemenea proporţii, receptivi la sugestii şi critici, pentru îmbunătăţirea ediţiilor viitoare.

Ne-ar produce mare satisfacţie dacă această strădanie ar stimula apariţia unor lucrări de o şi mai mare valoare, îmbogăţind substanţial patrimoniul ştiinţei noastre chimice.

Autorii

Cuprins

INTRODUCERE

1
COMPUŞII MACROMOLECULARI ÎN VIAŢĂ ŞI TEHNICĂ

Cercetarea procesului de dezvoltare a chimiei, încercările de a o periodiza au probat cu deosebită claritate că obiectul său nu se mai poate limita doar la studiul primar al structurilor bazate pe conceptul de moleculă, că forma chimică de mişcare a materiei implică existenţa ca substrat a multor altor particule — ioni, radicali, micele, macromolecule, fapt demonstrat de însăşi diferenţierea pe care o trăieşte această ştiinţă, mai cu seamă în ultimii săi 50 de ani de evoluţie.

Chimia compuşilor macromoleculari, alături de alte ramuri ale chimiei, de apariţie relativ recentă — biochimia, chimia coloidală, etc., s-a desprins din trunchiul chimiei clasice, ca un domeniu limitrof, dovedind prin realizările sale, că tocmai la hotarul dintre ştiinţe sînt de aşteptat cele mai mari descoperiri.

Apariţia preocupărilor, care s-au acumulat treptat şi ulterior au constituit obiectul chimiei macromoleculare, n-a fost întîmplătoare ,,căci problema însăşi nu apare decît acolo unde există premizele rezolvării ei'' (K. Marx). Ele au fost generate de necesităţi practice bine determinate, cele de a oferi industriei noi materiale, cu proprietăţi variate şi superioare celor existente în natură. Dacă nevoile practice au determinat posibilitatea apariţiei chimiei macromoleculelor, transformarea acesteia în realitate este o consecinţă nemijlocită, firească a marilor succese obţinute în secolul al XX-lea de către chimia organică teoretică şi de sinteză. Apariţia teoriei structurii chimice, studiul proceselor de condensare şi de polimerizare, au îngăduit sintezei chimice, să realizeze saltul calitativ către elaborarea metodelor de obţinere ale compuşilor macromoleculari.

Succesele chimiei macromoleculare, generate de cerinţe ale practicii, au adus o contribuţie importantă, la dezvoltarea materială a producţiei, justificînd denumirea din ce în ce mai frecventă a epocii noastre ca ,,eră a polimerilor''. La rîndul lor problemele ridicate de obţinerea la scară industrială a compuşilor macromoleculari artificiali şi sintetici, au stimulat şi stimulează puternic dezvoltarea teoriei ce fundamentează acest nou domeniu.

Ca ştiinţă de graniţă, chimia compuşilor macromoleculari este atît un domeniu de sine stătător, cît şi unul de tranziţie, dintre chimie şi alte ştiinţe ale naturii.

De o însemnătate deosebită sînt relaţiile sale cu biologia şi biochimia. Astăzi este unanim recunoscut că trecerea de la structura organică, la formele sale vii se realizează prin intermediul compuşilor macromoleculari — proteine şi acizi nucleici. Se poate afirma că natura vie, reprezintă forma de existenţă a compuşilor macromoleculari. Ea se dezvoltă înconjurată şi influenţîndu-se reciproc cu lumea anorganică, constituită în principal tot din combinaţii macromoleculare. Numai apa şi aerul se mai bucură de o răspîndire asemănătoare.

Caracterizate prin existenţa unui număr mare de atomi în moleculă, combinaţiile macromoleculare cunosc o cantitate inexprimabilă de izomeri chiar pentru o compoziţie elementară simplă. Astfel pentru hidrocarbura saturată conţinînd 14 atomi de carbon, doar numărul izomerilor structurali se ridică la 1858, pentru cea cu 20 atomi de carbon este deja 366 318, fără ca domeniul macromolecular să fie încă atins. Prin complicarea compoziţiei elementare, posibilităţile izomeriei structurale cresc, iar dacă se consideră şi numărul stereoizomerilor, diversitatea compuşilor macromoleculari devine practic nelimitată.

Pe drept Hermann Staudinger, arăta încă în anul 1932, că pentru înţelegerea şi explicarea proceselor vitale, chimia biologică trebuie să dispună de un număr infinit de substanţe organice și corespunzător de un număr infinit de reacţii chimice.

Biocatalizatorii sînt substanţe macromoleculare cu un rol esenţial în procesele vitale, iar virusurile cu o structură de asemenea macromoleculară se situează la limitele dintre materia neînsufleţită şi cea vie.

În ultimii ani studiul structurii macromoleculare a acizilor nucleici a produs contribuţii substanţiale la elucidarea proceselor ereditare. Descoperirea codului genetic a permis să se întrevadă căile naturale de formare a substanţelor albuminoide. Descifrarea mecanismului material al biosintezei unor asemenea compuşi macromoleculari complecşi va reprezenta încă un salt calitativ, în dezvoltarea chimiei macromoleculare, îmbogăţind arsenulul metodelor sale de sinteză, deschizîndu-i perspectiva obţinerii acestor polimeri în laborator.

Cercetarea soluţiilor compuşilor macromoleculari, caracterizate prin însuşiri specifice, este de mare însemnătate pentru modelarea diferitelor sisteme biologice, cum ar fi nucleul şi protoplasma celulară, aflate în strînsă legătură cu problemele concrete ale apariţiei vieţii.

Cinetica chimică, este un alt domeniu cu care chimia macromoleculară se află în strînsă interacţiune. Ea a impus noţiunea de mişcare microbrowniană, referitoare la agitaţia termică, nu a unor molecule individuale, ci a segmentelor de catenă, care stă la baza explicării proprietăţii cu totul specifice lanţurilor macromoleculare — flexibilitatea lor. Reprezentările asupra conformaţiei catenelor, au condus la dezvoltarea teoriei stării înalt elastice, exclusiv caracteristică substanţelor macromoleculare.

Legătura chimiei macromoleculare cu tehnica este evidentă. Utilizarea practică a polimerilor este însăşi raţiunea producerii lor. Diferitele ramuri ale economiei reclamă astăzi cu necesitate crescîndă cantităţi dintre cele mai variate sorturi de polimeri, cărora li se impun în acelaşi timp exi-

genţe riguroase privind proprietăţile. Pentru satisfacerea cerinţelor tehnicii actuale sînt necesare cantităţi importante de polimeri cu indici de calitate superiori şi anume — termostabilitate ridicată, stabilitate chimică, rezistenţă mecanică, proprietăţi electroizolante, semiconductoare, impermeabilitate faţă de vapori sau gaze, elasticitate, densitate redusă, etc.

Vom semnala importanţa polimerilor doar pentru ramurile fundamentale ale tehnicii actuale. Lărgirea direcţiilor de utilizare a instalaţiilor electrotehnice, necesită o producţie masivă de utilaj, legată de consumuri apreciabile de materiale (cupru, materiale magnetice, etc.); pe de altă parte dezvoltarea aviaţiei, a tehnicii rachetelor, electrificarea lucrărilor subterane implică măsuri privind reducerea greutăţii, dimensiunilor de gabarit, caracteristice utilajului electric, punînd în faţa constructorilor, necesitatea proiectării maşinilor, aparatelor, care să furnizeze puteri ridicate, concentrate în utilaje cu dimensiuni şi greutăţi reduse. Rezolvarea unor asemenea probleme se face în primul rînd pe seama creşterii densităţii curentului, avînd drept imediată consecinţă ridicarea temperaturii la care funcţionează aparatul dat. Prin capacitatea lor de buni dielectrici polimerii sînt materialele destinate construirii maşinilor şi utilajelor deservind scopuri energetice.

Utilizarea energiei atomice, sporeşte specificitatea folosirii dielectricilor la temperaturi ridicate. Astăzi, industria constructoare de maşini şi aparate electrice impune polimerilor condiţia de a fi utilizabili timp îndelungat la temperaturi de 180—200 °C sau timp scurt la 250—400 °C.

Un alt exemplu din activitatea modernă, care reclamă polimeri cu înaltă stabilitate termică este aviaţia. Aterizarea avioanelor de mare viteză, dezvoltă în anvelopele acestora temperaturi depăşind 320°, implicînd utilizarea unor polimeri care să manifeste înaltă elasticitate într-un interval larg de temperaturi, să reziste acestor condiţii de suprasolicitare. Alături de aceasta apare problema extrem de complicată a protecţiei navelor interplanetare împotriva căldurii ce se dezvoltă la suprafaţa lor în timpul trecerii prin atmosferă cu viteze excesive.

Alte numeroase utilizări ale materialelor polimere sînt determinate de proprietăţile lor de electroconductibilitate, permeabilitate magnetică, capacitate de schimb electronic.

Industria materialelor plastice dispune astăzi de polimeri cu proprietăţi dintre cele mai diferite: unele dintre ele depăşesc stabilitatea chimică a aurului, platinei, îşi păstrează proprietăţile fizico-mecanice într-un interval larg de temperaturi −50 — +500°. Altele se apropie prin duritatea lor de diamant. Din polimeri sintetici se obţin materiale de construcţie uşoare şi rezistente, cu deosebite proprietăţi electroizolante sau apte pentru construcţia aparaturii chimice. Industria cauciucului dispune actualmente de sortimente ce depăşesc ca indicatori pe cei ai cauciucului natural fiind nepenetrabile pentru gaze, rezistente la benzine şi uleiuri, care-şi păstrează proprietăţile elastice între −80 — +300 °C. S-au obţinut fibre sintetice cu deosebită rezistenţă, depăşindu-le uneori pe cele naturale, ţesături neşifonabile, blănuri artificiale de calitate sau materiale apte pentru confecţionarea costumelor cosmonauţilor.

2
CONSIDERAŢII ISTORICE

Folosirea şi cunoaşterea polimerilor începe odată cu primele etape ale evoluţiei omului, care utiliza pentru nevoile sale o gamă largă de produse macromoleculare — argila, pietrele, sticla, lemnul, pielea, bumbacul, lîna, mătasea, pergamentul, papirusul, mai tîrziu hîrtia, aceasta constituind începutul proceselor de prelucrare chimică a materialelor naturale macromoleculare, care pe măsura trecerii timpului s-au dezvoltat din ce în ce mai mult. La început s-au utilizat exclusiv procesele de prelucrare mecanică a compuşilor naturali, apoi ele s-au înlocuit prin procedee chimice. În sfîrşit în timpurile noastre s-a realizat trecerea spre căi pur chimice de obţinere a unei game largi şi a unor cantităţi mari de materiale sintetice.

2.1. ETAPA PRECONTEMPORANĂ A DEZVOLTĂRII CHIMIEI MACROMOLECULARE

Constituirea chimiei macromoleculare ca ştiinţă a fost precedată de o lungă perioadă preştiinţifică care s-a încheiat odată cu elucidarea naturii macromoleculare a structurii polimerilor, de către H. Staudinger între anii 1925—1930 [1].

Anul de apariţie a chimiei macromoleculare poate fi considerat 1833 care marchează o serie de evenimente justificînd această apreciere: J. Berzelius [2] defineşte pentru prima dată noţiunea de polimer, ce stă la baza întregii chimii macromoleculare, J. Gay-Lussac şi J. Pelouze [3], fac prima comunicare privitoare la obţinerea unui polimer sintetic (polilactida, rezultînd prin încălzirea acidului lactic) produs din substanţe micromoleculare, în sfîrşit H. Braconnot [4], realizează prima transformare polimer-analoagă preparînd trinitratul de celuloză.

Aceasta este etapa primelor eforturi de trecere de la cunoaşterea proprietăţilor, mai ales a celor de rezistenţă mecanică, a unui număr limitat de combinaţii macromoleculare naturale, către pătrunderea structurii lor intime. În acest timp, pe plan utilitar, polimerii fie că erau folosiţi ca atare, fie cel mult sufereau unele modificări ale stării lor fizice (exemplu folosirea soluţiilor de cauciuc pentru impermeabilizarea ţesăturilor, etc.).

Concomitent cu succesele proeminente înregistrate de chimia organică, mai ales după elaborarea teoriei structurii chimice, devenise posibilă studierea constituţiei unor macromolecule naturale importante — celuloza, amidonul, albuminele, pe calea descompunerii lor hidrolitice în resturi simple, din care se încerca resinteza lor. S-a acumulat astfel un vast material ştiinţific, remarcabile fiind cercetările lui E. Fischer [5] cu privire la sinteza polipeptidelor.

Concluziile acestor cercetări au permis caracterizarea compuşilor macromoleculari drept o clasă de sine stătătoare, calitativ deosebită de cea a substanţelor constituite din molecule mici; ele au condus la ideea elaborării unor metode specifice, adecvate teoretice şi practice de analiză şi sinteză a acestor combinaţii. Sfîrşitul secolului al XIX-lea se caracterizează în genere prin modificări mai profunde, chimice, ale compuşilor naturali, în scopul înobilării lor, avînd ca rezultat producerea la scară industrială a polimerilor artificiali. Se pune la punct vulcanizarea cauciucului şi industria de prelucrare a polimerului vulcanizat, industria nitrocelulozei şi pe baza ei obţinerea celuloidului, a fibrelor, a lacurilor nitrocelulozice. Apare industria ebonitei, a materialelor plastice.

Perioada care a urmat primului război mondial s-a caracterizat printr-o accelerare deosebită a dezvoltării chimiei macromoleculare, ceea ce a avut drept rezultat stabilirea definitivă a principiilor structurii chimice a combinaţiilor macromoleculare la care un aport însemnat au adus mai ales H. Staudinger şi W. H. Carothers. Astfel în 1930 devin cunoscute noţiunile de *lanţ macromolecular*, *macromoleculă*, *serie polimer omoloagă*, formulate de către H. Staudinger [1, 6].

Un rol însemnat în definirea concepţiilor moderne despre structura combinaţiilor macromoleculare şi a proceselor lor de sinteză l-au avut lucrările lui Carothers care a corelat structura monomerilor cu reacţia de sinteză a polimerului, a formulat legile obţinerii compuşilor macromoleculari prin policondensare.

Stabilirea principiilor fundamentale ce stau la baza constituirii structurilor macromoleculare a determinat un impetuos progres în activitatea teoretică şi de sinteză a polimerilor.

Dacă în primul stadiu de dezvoltare a chimiei polimerilor, una din direcţiile sale principale a fost modificarea combinaţiilor naturale (celuloză, albumine, răşini naturale) prin transformarea lor în esteri sau alţi derivaţi, către sfîrşitul acestei etape această orientare trece pe al doilea plan, cedînd locul sintezei polimerilor din cărbuni, gaze naturale, produse petrochimice.

Spre a ilustra evoluţia sintezei combinaţiilor macromoleculare, se prezintă în tabela 1 primele indicaţii, în ordine cronologică cu privire la sinteza celor mai uzuali polimeri.

Tabela 1

Primele indicații cu privire la sinteza celor mai uzuali polimeri

Anul	Denumirea	Structura lanțului	Monomerul	Bibliografia
1	2	3	4	5
1833	Polilactida		—	[3]
1833	Trinitratul de celuloză	$CH_2{-}ONO_2$ H ONO_2 $CH_2{-}ONO_2$; H O H H O; $-O-$ ONO_2 H O ONO_2 H O ONO_2 H $O-$; H H H O H; H ONO_2 $CH_2{-}ONO_2$ H ONO_2	Se obține prin transformarea polimer-analoagă a celulozei	[4]
1833	Poli(clorură de viniliden)	$-CH_2-\underset{Cl_2}{C}-CH_2-\underset{Cl_2}{C}-CH_2-\underset{Cl_2}{C}-CH_2-\underset{Cl_2}{C}-$	$CH_2{=}CCl_2$	[8]
1839 1934	Polistiren	$-CH_2-\underset{C_6H_5}{CH}-CH_2-\underset{C_6H_5}{CH}-CH_2-\underset{C_6H_5}{CH}-CH_2-\underset{C_6H_5}{CH}-$	$CH_2{=}CH{-}C_6H_5$	[9,10]
1859	Poliformaldehidă	$-CH_2-O-CH_2-O-CH_2-O-CH_2-O-CH_2-O-$	$H_2C{=}O$	[11]
1869	Triacetatul de celuloză	$CH_2{-}OCOCH_3$ H $OCOCH_3$ $CH_2{-}OCOCH_3$; H O H H O; $-O-$ $OCOCH_3$ H O $OCOCH_3$ H O $OCOCH_3$ H $O-$; H H H O H; H $OCOCH_3$ $CH_2{-}OCOCH_3$ H $OCOCH_3$	Se obține prin transformarea polimer-analoagă a celulozei	[12]
1870	Poli(clorură de fosfonitril)	$-\underset{Cl}{\overset{Cl}{P}}{=}N-\underset{Cl}{\overset{Cl}{P}}{=}N-\underset{Cl}{\overset{Cl}{P}}{=}N-\underset{Cl}{\overset{Cl}{P}}{=}N-\underset{Cl}{\overset{Cl}{P}}{=}N-$	$Cl-P{\equiv}N-Cl$	[13]

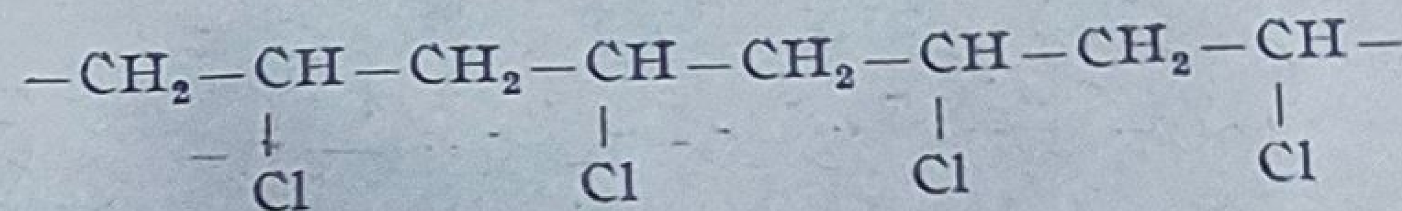
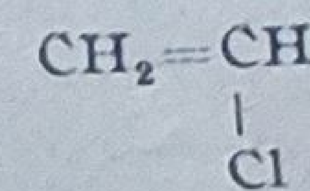
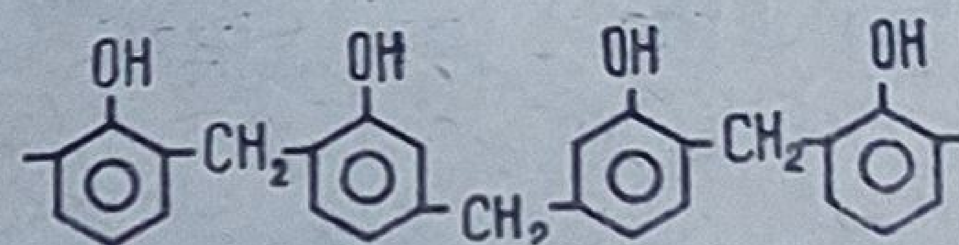
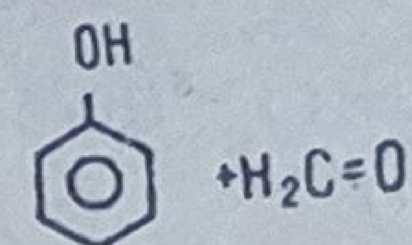
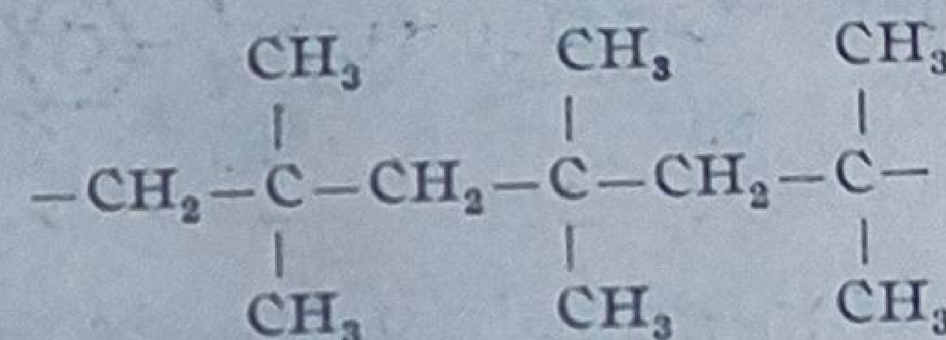
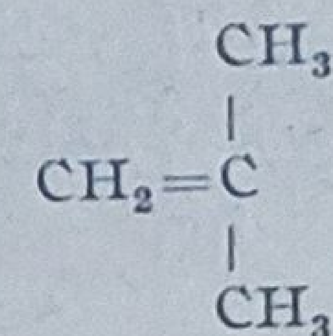
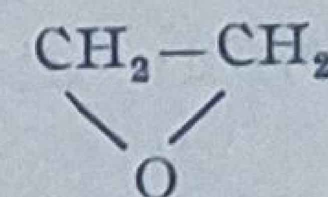
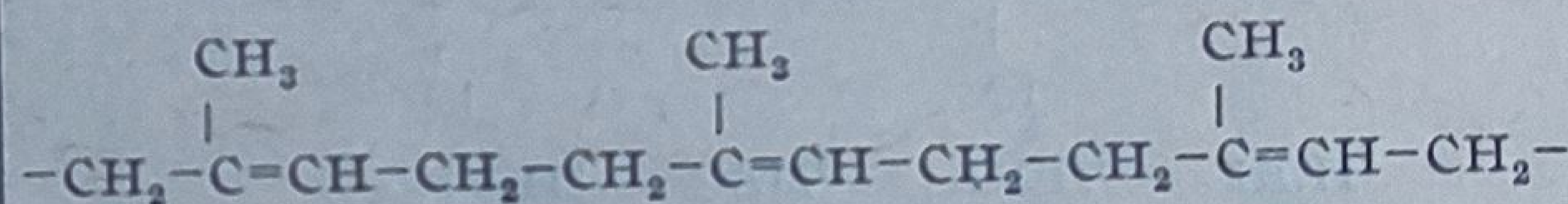
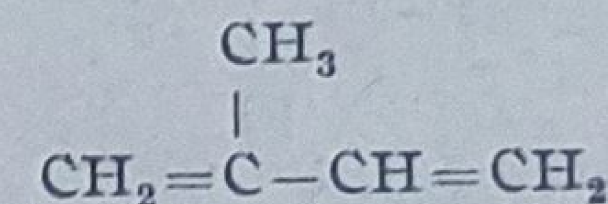
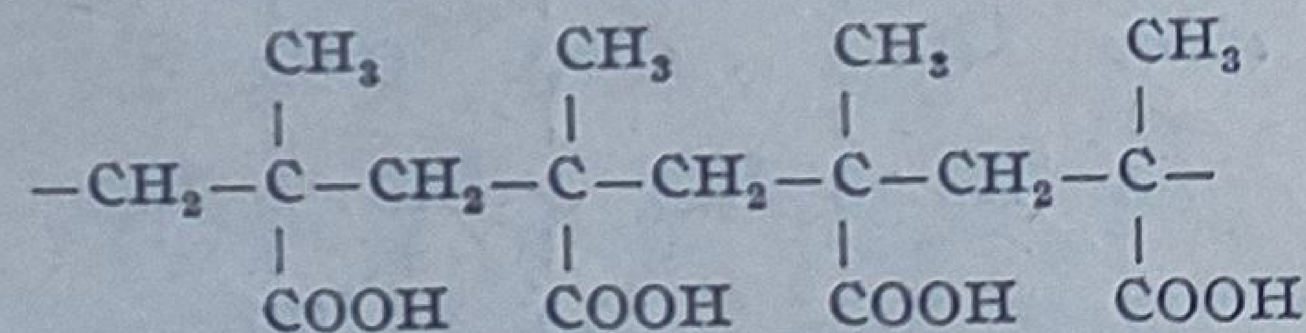
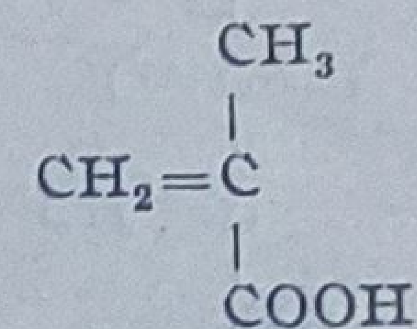
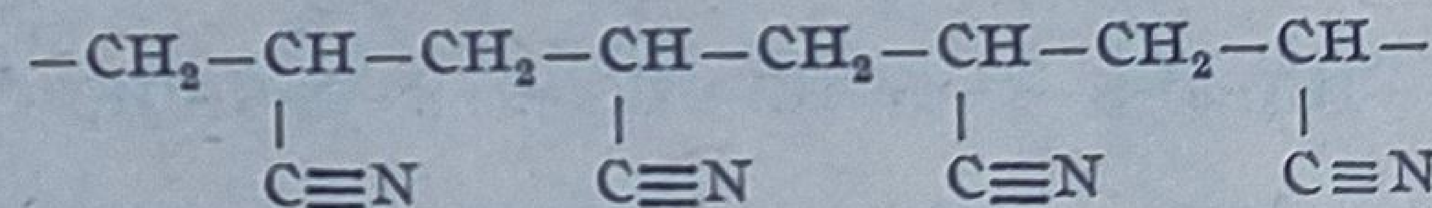
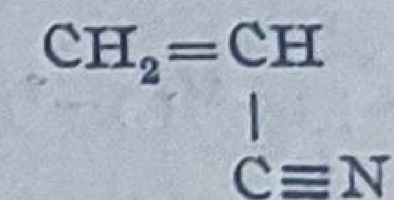
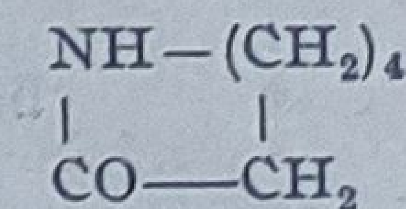
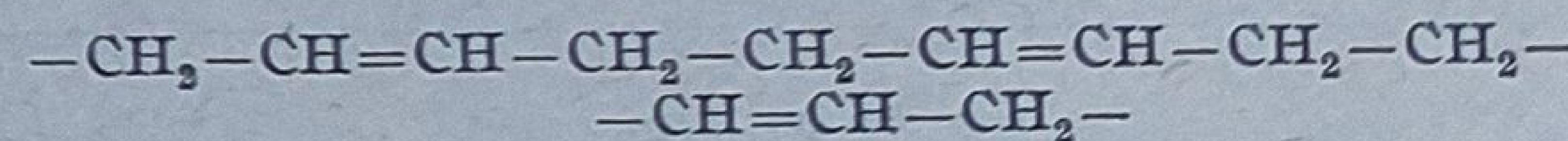
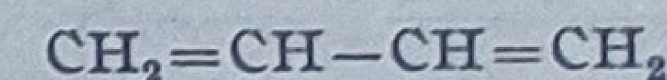
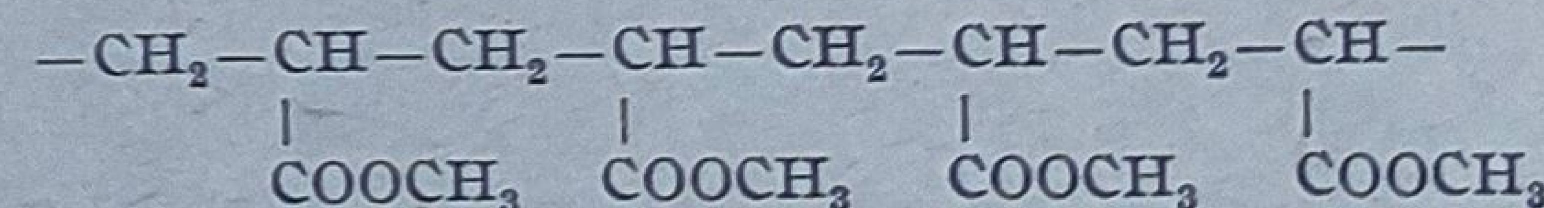
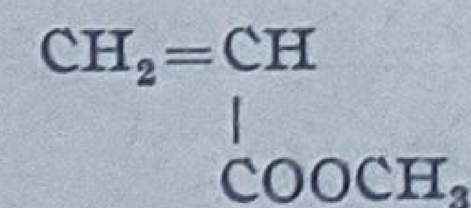
1872	Poli(clorură de vinil)			[14]
1872	Poli(fenolformaldehidă)			[15]
1873	Poli(izobutenă)			[16]
1877	Poli(etilenoxid)			[17]
1879	Poliizopren			[18]
1886	Poli(acidmetacrilic)			[19]
1893	Poli(nitrilacrilic)			(20)
1899	Poli(εcapronamidă)			[21]
1911	Polibutadienă			[22]
1913	Poli(acetat de vinil)			[23]

Tabela 1 (continuare)

Anul	Denumirea	Structura lanțului	Monomerul	Bibliografia
1	2	3	4	5
1926	Poli(alcoolvinilic)	$-CH_2-CH(OH)-CH_2-CH(OH)-CH_2-CH(OH)-CH_2-CH(OH)-$	Nestabil	[24]
1926	Poli(alchilenpolisulfuri) (Tiocoli)	$-CH_2-CH_2-S-S-S-S-CH_2-CH_2-S-S-S-S-CH_2-CH_2-$	$Cl-CH_2-CH_2-Cl + Na_2S_4$	[25]
1933	Poli(metacrilat de metil)	$-CH_2-C(CH_3)(C{=}O\,OCH_3)-CH_2-C(CH_3)(C{=}O\,OCH_3)-CH_2-C(CH_3)(C{=}O\,OCH_3)-CH_2-C(CH_3)(C{=}O\,OCH_3)-$	$CH_2{=}C(CH_3)-C({=}O)-OCH_3$	[26]
1934	Policloropren	$-CH_2-C(Cl){=}CH-CH_2-CH_2-C(Cl){=}CH-CH_2-$	$CH_2{=}C(Cl)-CH{=}CH_2$	[27]
1936	Poli(hexametilenadipamidă)	$-CO-(CH_2)_4-CO-NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO-NH-$	$HOOC-(CH_2)_4-COOH +$ $+ NH_2-(CH_2)_6-NH_2$	[28]
1937	Polietilenă de înaltă presiune	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$	$CH_2{=}CH_2$	[30]
1938	Rășini epoxidice	$-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$	$HO-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OH +$ $+ Cl-CH_2-CH(-O-)CH_2$	[29]
1939	Poli(dimetilsiloxan)	$-O-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-O-$		[30]

1941	Poli(etilentereftalat)	$-CH_2-CH_2-OOC-C_6H_4-COO-CH_2-CH_2-OOC-C_6H_4-COO-CH_2-CH_2-$	$CH_3OOC-C_6H_4-COOCH_3$ + $HO-CH_2-CH_2-OH$	[31]
1947	Poliuretani	$-CO-NH-R-NH-CO-O-R'-O-$ sau $-COO-R'-OCO-NH-R-NH-$	$OCN-R-NCO +$ $+ HO-R'-OH$ $ClCOO-R'-OCOCl +$ $+ NH_2-R-NH_2$	[32]
1954	Polietilenă de joasă presiune	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$	$CH_2=CH_2$	[33]
1955	Polipropilenă izotactică	$-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-$	$CH_2=CH-CH_3$	[34]
1955	Polistiren izotactic	$-CH_2-CH(C_6H_5)-CH_2-CH(C_6H_5)-CH_2-CH(C_6H_5)-CH_2-CH(C_6H_5)-$	$CH_2=CH-C_6H_5$	[35]
1956	Trans(1,4 polibutadienă)	$-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-$	$CH_2=CH-CH=CH_2$	[35]
1956	Poli(cis 1,4 butadienă)	$-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-$	$CH_2=CH-CH=CH_2$	[37]

2.2. ETAPA CONTEMPORANĂ A DEZVOLTĂRII CHIMIEI MACROMOLECULARE

Etapa contemporană a dezvoltării chimiei compuşilor macromoleculari se caracterizează prin studierea în profunzime a proceselor de sinteză a polimerilor, prin teoretizarea rezultatelor anterior obţinute. Începutul său este marcat de descoperirea polimerizării catalitice, bazată pe utilizarea unor catalizatori complecşi constituiţi din derivaţi aluminoorganici şi săruri de titan, permiţînd obţinerea unor structuri cu grad avansat de ordine intramoleculară, caracterizate în consecinţă prin indici fizico-mecanici ridicaţi şi importante proprietăţi de termostabilitate.

Progrese rapide în domeniul polimerizării olefinelor şi al altor monomeri au fost determinate de descoperirea de către K. Ziegler în 1954 [33, 37] a catalizatorilor de polimerizare a etenei la joasă presiune. Cercetări inspirate, efectuate ulterior de către Giulio Natta [34—36, 38] au pus bazele unei noi căi de dezvoltare a proceselor de polimerizare şi anume polimerizarea stereospecifică.

Studiile contemporane înregistrează succese atît în privinţa metodelor de sinteză a compuşilor macromoleculari, deschizîndu-le largi perspective cît şi în obţinerea dirijată a unor noi tipuri de polimeri carbo- şi heterocatenari, organici şi elementorganici dotaţi cu proprietăţi superioare.

Pentru a evidenţia perspectivele chimiei şi tehnologiei compuşilor macromoleculari vom reţine cîteva dintre cele mai semnificative direcţii de lucru abordate în ultimii ani.

Un prim obiectiv al chimiei macromoleculare contemporane a fost valorificarea materiilor prime petrochimice în scopul sintezei polimerilor. Alături de olefine ca etena, propena, butena-1, butena-2, izobutena şi diolefine — butadiena şi izoprenul, rezultînd cu abundenţă din compoziţia gazelor de cracare, obţinute prin prelucrarea ţiţeiului şi gazelor naturale, îşi găsesc importante utilizări şi alte hidrocarburi ca acetilena, olefinele ciclice şi aromatice apte pentru obţinerea polimerilor — mase plastice sau cauciucuri cu interesante proprietăţi.

Transformarea monomerilor de acest tip în produse macromoleculare stereoregulate reprezintă un imperativ al sintezei macromoleculare moderne, rezolvarea căruia stimulează simultan găsirea de noi sisteme catalitice metaloorganice.

În acest cadru al obţinerii polimerilor stereoregulaţi poate fi apreciată drept remarcabilă sinteza clasei polimerilor optic activi, care îmbogăţeşte chimia macromoleculară cu încă un parametru — rotaţia specifică a polimerilor, determinînd apariţia în structura lor a asimetriei necompensate. Deosebitul interes teoretic şi practic acordat acestor compuşi se redistribuie între modelarea prin acest intermediu a fenomenelor complexe decurgînd în organismele vii şi utilizarea lor drept componente catalitice în sisteme cu proprietăţi de înaltă selectivitate ale proceselor de polimerizare, policondensare, în reacţiile de sinteză ale micromoleculelor asimetrice, îndeplinind rolul unor sisteme model în studiul proceselor de biocataliză.

Inițierea cercetărilor în acest domeniu se localizează în jurul deceniului al șaselea al secolului nostru [39—42].

Reacția de polimerizare, ca metodă de sinteză a polimerilor s-a dezvoltat în ultimul timp prin noi variante avînd la bază polimerizarea monomerilor conținînd tripla legătură [43], dubla legătură carbonilică [44—47], reacția Diels-Alder pentru obținerea polimerilor conținînd cicluri de-a lungul lanțului macromolecular [48—51], care s-a dezvoltat alături de o metodă pusă anterior la punct de către G. B. Butler și colab. [52—54], în sfîrșit M. Szwarc comunică posibilitatea dehidropolimerizării [55].

Un domeniu care a captivat atenția cercetătorilor aproape în aceeași măsură ca cea a obținerii polimerilor stereoregulați a fost acela al sintezei unor polimeri și copolimeri cu proprietăți impuse, prin grefare și bloccopolimerizare. S-au experimentat în acest scop cele mai variate sisteme de lucru (polimer : polimer sau polimer : monomer) și de inițiere a reacției — dirijată fie radicalic fie ionic, o parte dintre compușii rezultați fiind apți pentru producerea lor la scară industrială.

Contribuții de bază la fundamentarea acestui domeniu au adus G. Smets [56, 57], A. Chapiro [58—63], W. F. Watson și colab. [64—66], Z. A. Rogovin [69], iar în țara noastră domeniul a fost abordat și ulterior sistematic dezvoltat de către C. Simionescu și colaboratorii săi [70—72].

Au apărut de asemenea direcții noi în realizarea sintezei compușilor macromoleculari prin policondensare, un merit deosebit în dezvoltarea acestui domeniu revenind lui V. V. Korșac și colab. Sînt de subliniat reacțiile de dehidropolicondensare [73], poliazinare [74—76], polirecombinare [77], policondensare interfacială [78], policiclizare [79], policoordinare [80—84]. În sfîrșit în ultimul timp se discută în literatura de specialitate o nouă posibilitate a acestui procedeu — policondensarea mecanochimică [85—87].

Este de subliniat, că o preocupare în perfecționarea diferitelor metode de sinteză a polimerilor este obținerea lor direct din produse naturale, excluzînd stadiile intermediare impuse de obținerea și purificarea monomerului. Studii recente arată că este în adevăr posibilă o asemenea simplificare, unele laboratoare din lume, lucrînd deja la obținerea polimerilor direct din hidrocarburi sau derivații lor, utilizînd reacții de dehidropolimerizare, dehidropolicondensare sau polirecombinare.

Numeroase noi obiective, probleme nerezolvate, apar în fața chimiei macromoleculare moderne. Astfel dacă timp îndelungat s-a considerat că proprietățile polimerilor sînt exclusiv determinate de compoziția lor chimică, de configurația și dimensiunile macromoleculelor, astăzi literatura de specialitate oferă date convingătoare cu privire la existența unor alți factori, cum ar fi conformația lanțurilor, împachetarea lor, precum și organizarea la nivel supramolecular ce joacă un rol de primă importanță în determinarea proprietăților polimerului și comportarea lor în diferite transformări chimice. Un merit deosebit de a fi descoperit și dezvoltat legătura existentă între organizarea supramoleculară a combinațiilor macromoleculare și proprietăți, revine lui V. A. Karghin.

Noi tipuri de polimeri

Anul	Denumirea	Unitatea structurală	Monomerii	Principalele proprietăţi	Aplicaţii	Producător	Bibl.
1	2	3	4	5	6	7	8
1955	Poli(benz-imidazoli)	[structural formula: poly(benzimidazole) unit]$_n$	Izoftalat de difenil + 33′ diamino benzidină	Solubili în solvenţi puternic polari. Înaltă termostabilitate în absenţa aerului (450 °C)	Adezivi ce permit lipirea metalelor, fibre textile utilizabile pt. costumele cosmonauţilor, etc.	Du Pont S.U.A.	[88]
1959	Polioxi-fenilene	$[-C_6H_2(CH_3)_2O-]_n$	2,6 dimetil fenol-1 (prin policondensare oxidativă)	Opaci, termoplastici, autoextingibili, nu se aprind prin încălzire; rezistenţă excepţională la hidroliză. Îşi păstrează rezistenţa mecanică nealterată pînă la 200 °C	Instrumente chirurgicale, izolatori electrici pentru înaltă frecvenţă, organe pt. pompe, turbine	General Electric Co S.U.A.	Citat în [89]
1961	Polimeri cu nuclee furanice	$[-CH_2-C(OCH_3-)-CH-CH-]$, O=C–O–C=O (anhidridă)	Metil vinil eter + anhidridă maleică	Prezintă proprietăţi coloid-protectoare. Prin hidroliză şi esterificarea uneia dintre grupele acide rezultă un poliester utilizabil în cosmetică, ca adeziv, ca agent de finisare textilă, etc.	În industria fotografică, cerneluri pt. imprimare. Prin reticulare cu agenţi polifuncţionali dă răşini anticorosive şi lianţi pt. materiale ceramice.	General Anilin & Film Co New-York S.U.A.	[90]
1962	Polimeri fenoxi	$[-C(H)(H)-C(R_1)(H)-C(R_2)(H)-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-]_n$	Epiclorhidrine + polifenoli	$n \simeq 100$; Polimeri termoplastici duri, rigizi, insensibili la îmbătrînire. Se reticulează cu izocianaţi la temperatura ambiantă, sau cu melamină la temperatură ridicată	Confecţionarea buteliilor nedeformabile, căptuşirea aparaturii chimice, ambalaje, adezivi, cleiuri	Union Carbide S.U.A.	Citat în [89]

1963	Polimetilen-glutaronitrili	$\left[-CH_2-\underset{\underset{\underset{\underset{C\equiv N}{\vert}}{CH_2}}{\vert}}{\overset{C\equiv N}{C}}-\right]_n$	Dimerul acrilonitrilului (M.G.N.)	Prin modificarea fibrelor acrilice cu M.G.N. acestea se pot fila din topitură, prin copolimerizare cu butadiena rezultă un elastomer rezistent la uleiuri și cu flexibilitate ridicată	Modificarea fibrelor acrilice	U.S.Ind. Chemical (Division of National Distillers)	[91, 92]
1963	Poliimide		Dianhidrida unui acid aromatic tetrabazic + diamină aromatică	Infuzibile și insolubile. Excepțională rezistență la căldură (260° în servici continuu și 450° la durate mici). Tenacitate, flexibilitate, rezistență la șoc foarte ridicată. Nu sînt atacate de solvenți organici și acizi. Proprietăți dielectrice	Aplicații în domeniul spațial, izolanți pt. bobinaje electrice. Prin încălzire la 850° devine un bun semiconductor.	Du Pont Wilmington (Del) General Electric, Amoco, Westinghouse S.U.A.	Citat în [89]
1964 1965	Poli (cloreteri)	$\left[-H_2C-\underset{CH_2-Cl}{\underset{\vert}{CH}}-O-\right]_n$	Epiclorhidrina propilen-glicolului	Elastomeri rezistenți la acțiunea căldurii, oxigenului, ozonului.	Confecționarea pieselor auto, pentru nave cosmice, avioane. Adezivi, izolatori pt. cabluri.	Hercule Powder Co Wilmington (Del) S.U.A.	[93]
		$\left[-H_2C-\underset{CH_2-Cl}{\underset{\vert}{CH}}-O-CH_2-CH_2-O-\right]_n$	Epiclorhidrină+epoxidul etenei sau propenei	Flexibilitate ridicată, suplețe. Insolubili în uleiuri, rezistenți la abraziune.			
1965	Poliamidazopirolone (polipirone)		Dianhidrida piromelitică + tetramine aromatice simetrice Dianhidrida acidului benzofenontetracarboxilic + poliamină diaromatică	Termostabilitate apreciabilă (500 °C). Rezistivitate electrică: $4 \cdot 10^{-12}$ ohm/cm Cea mai înaltă rezistență la radiații comparativ cu toți polimerii cunoscuți (10000 megarad; poliesterii: 200 megarad)	Adezivi, filme, obiecte termorezistente (500 °C) sau la durate mici (10000 °C). Izolații termice la aparate de zbor spațial.	—	[94]

Anul	Denumirea	Unitatea structurală	Monomerii	Principalele proprietăți	Aplicații	Producător	Bibl.
1	2	3	4	5	6	7	8
1965	Polisulfone	$\left[-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-C_6H_4-SO_2-O- \right]_n$	pp'diclorfenilen sulfonă+bisfenol A.	Termostabili, rezistenți la oxidare, la radiații ionizante, la acțiunea hidrocarburilor aromatice, se autosting	Piese auto, foi și filme, fire și cabluri izolatoare, piese pentru circuitele calculatoarelor electrice	Union Carbide S.U.A.	Citat in [89]
1966	Poli(benzfosfoimidazoli)	$\left[-P(NH)_2C_6H_3-C_6H_3(NH)_2P-(CH_2)_5- \right]_n$	33'diamino benzidină + acizi di- sau polifosforici	Termostabili, solubili în solvenți puternic polari.	Filme și fibre pt. țesături speciale	U.R.S.S.	[96]
1966	Polisulfonați	$\left[-SO_2-C_6H_4-SO_2-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O- \right]_n$	Disulfoclorură aromatică + bisfenol A	Polimeri rigizi, strălucitori, transparenți. Mai rezistenți la hidroliză și aminoliză decît policarbonații	Filme, fibre textile	Borg-Warnet S.U.A.	[95]
1966	Poli(diacetonacrilamida)	$\left[-CH_2-CH(-C(=O)-NH-C(CH_3)_2-CH_2-C(=O)-CH_3)- \right]_n$	Diacetonacrilamida	Rezistență remarcabilă la raze UV. Filmele prezintă înaltă permeabilitate la gaze și vapori. Insolubil în apă dar se umflă ușor în ea	Membrane permeabile la vapori, site reticulare, agent de floculare a apelor uzate, utilizări în industria hîrtiei și de finisare textilă.	Lubrizol Corp Cleveland Ohio	[89]

1966	Polimeri cu heterocicli : Poli(fenilen-1-oxo-3,4 diazoli)	$\left[-C_6H_4-C\overset{O}{\frown}C-\right]_n$; $C=N-N=C$ (ciclu)	Hidrazide + bicloruri acide	Rezistență mecanică ridicată la temperaturi ridicate (400°, 500°). Rezistență la oxidare, radiații γ și UV	Confecționarea organelor pt. aparatele de zbor interplanetar ; filtrelor industriale pt. gaze corosive, căptușirea aparaturii chimice	Du Pont S.U.A.	[89]
	Poli(fenilen 1-tia-3,4-diazoli)	$\left[-C_6H_4-C\overset{S}{\frown}C-\right]_n$; $C=N-N=C$ (ciclu)					
	Poli(fenilen-triazoli)	$\left[-C_6H_4-C\overset{N(C_6H_5)}{\frown}C-\right]_n$; $C=N-N=C$ (ciclu)					
	Copolimerii amidelor ciclice	$\left[-NH-C_6H_4-C\overset{O}{\frown}C-C_6H_4-NH-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-\right]_n$; $C=N-N=C$ (ciclu)					
1967	Polimeri carboran-siloxanici	$\left[-\overset{R-}{\underset{CH_2-CH(CH_3)-C\overset{B_{10}H_{10}}{\frown}CH}{Si}}-O-\right]_n$	–	Polimeri termostabili, cu proprietăți dielectrice, rezistență mecanică ridicată, aderă la sticlă, lemn, metale.	–	U.R.S.S.	[97]

Tabela 2 (continuare)

Anul	Denumirea	Unitatea structurală	Monomerii	Principalele proprităţi	Aplicaţii	Producător	Bibl.
1	2	3	4	5	6	7	8
1968	Poli(ceto-sulfuri)	$\left[-S-Ar-S-CH_2-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-Ar-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH_2-\right]_n$	Di-α-halogenmetil-cetone + ditiofenoli	Înaltă termostabilitate	—	U.R.S.S. (obţinuţi în fază de laborator)	[98]
			Rezultă prin dehidrociclizarea poli(cetosulfurilor)				
1968	Poliamine cu triple legături	$[-N(C_6H_5-)-CH_2-C\equiv C-CH_2-]_n$ $\left[\begin{array}{l}-N-CH_2-C\equiv C-C\equiv C-CH_2-\\ \;\;\mid\\ \;\;C_6H_4\\ \;\;\mid\\ -N-CH_2-C\equiv C-C\equiv C-CH_2-\end{array}\right]_n$ $\left[\begin{array}{l}-N-CH_2-C\equiv C-C\equiv C-CH_2-\\ \;\;\mid\\ \;\;C_6H_4\\ \;\;\mid\\ \;\;C_6H_4\\ \;\;\mid\\ -N-CH_2-C\equiv C-C\equiv C-CH_2-\end{array}\right]_n$	1,4 diclor butin-2 + anilină, α-naftilamină, p-fenilendiamină, benzidină	—	—	U.R.S.S. (obţinuţi în fază de laborator)	[99]

1969	Polimer mixt poliester poliamidic	$[-(CH_2)_2-OOC-C_6H_4-CO-NH-(CH_2)_r-NH-]_n$	Poli(etilentereftalat + diamine prin policondensare mecanochimică	Termostabili, semiconductori	—	R.S.R. (obţinuţi în fază de laborator)	[100]
1969	Polimeri vinilici pe bază de acizi nucleici	$[-C(CH_3)(COO-CH_2-CH_2-\text{hipoxantină})-CH_2-]_n$	Hipoxantină + carbonat de etilen → 9 (2 hidroxietil) hipoxantină + clorură de metacril → 9-(2′metacriloxietil) hipoxantină	—	—	Japonia (obţinuţi în fază de laborator)	[101, 102]
		$[-CH_2-CH(\text{adenină})-]_n$	9-viniladenină	Poli(9-viniladenina) în prezenţa sol. apoase de acid ribonucleic dă efect hipocrom	—	—	
		$[-CH(\text{teofilină})-CH_2-]_n$	7-vinil teofilină	—	—		

Sînt încă în discuţie numeroase mecanisme ale reacţiilor de sinteză a polimerilor, care perfecţionîndu-se oferă noi direcţii de lucru şi deschid în acelaşi timp perspective transpunerii la scară industrială a numeroase procedee oferind tehnicii noi materiale cu proprietăţi superioare. Domeniile aplicative la rîndul lor stimulează şi intensifică eforturile pentru realizarea de sinteze, avînd drept rezultat noi polimeri carbo- şi heterocatenari care să contribuie prin calităţile lor la rezolvarea obiectivelor majore ale secolului nostru.

Considerăm util să încheiem această discuţie prin prezentarea cîtorva dintre cele mai noi clase de polimeri, majoritatea lor deja produse la scară industrială, împreună cu proprietăţile şi domeniile lor de aplicare cele mai semnificative (tabela 2), iar altele ce prezintă deosebită importanţă teoretică, deschizînd drumuri noi chimiei macromoleculare [98—102].

În ţara noastră, ridicarea chimiei macromoleculare la rang de ştiinţă ca şi industrializarea produselor oferite de metodele sale, poate fi considerată aproape exclusiv, opera regimului socialist. Pînă în 1944, se produceau doar mici cantităţi de bachelită, celuloid, galalit, viscoză, în fabrici mici, cu utilaj puţin perfecţionat, astfel că în anul 1948, la naţionalizarea principalelor mijloace de producţie, industria de polimeri era practic inexistentă, iar în învăţămînt şi cercetare nu existau preocupări consolidate în această direcţie.

Analizînd posibilităţile de valorificare a resurselor naturale cel de al VII-lea Congres al P.C.R. a stabilit ca în anul 1960 producţia de materiale plastice, fibre şi fire sintetice să atingă 16 000—17 000 t. A intrat astfel în funcţiune în anul 1957 o staţie semiindustrială pe poli(clorură de vinil) la Combinatul chimic-Tîrnăveni şi în 1959 o instalaţie industrială la Uzina chimică-Turda, ambele utilizînd ca materie primă acetilena din carbid. Congresul al VIII-lea a prevăzut noi măsuri pentru creşterea sectorului de materiale plastice şi răşini sintetice, determinînd creşterea producţiei la peste 75 mii tone în anul 1965.

În această perioadă prin construirea în cadrul grupului industrial de petrochimie-Borzeşti, a unei instalaţii de producere a acetilenei prin cracarea gazelor naturale (metan + propan) în arc electric, a fost posibilă lărgirea producţiei de poli(clorură de vinil), realizîndu-se o instalaţie de 36 000 t/an. În acelaşi timp, la acest combinat a început şi fabricarea polistirenului avînd la bază prelucrarea etilbenzenului livrat de rafinăriile din industria petrolului, după un proces tehnologic elaborat de specialişti români. Anul 1965 marchează o nouă realizare de seamă a industriei chimice româneşti, prin intrarea în funcţiune a instalaţiei de polietilenă de joasă presiune (24 000 t/an) la Combinatul petrochimic-Ploieşti, valorificînd superior propanul livrat de Rafinăria-Brazi.

La sfîrşitul anului 1969 încă două mari unităţi industriale — Combinatul petrochimic-Piteşti şi Combinatul chimic-Rîmnicu-Vîlcea, aduc anual în circuitul produselor industriale încă 55 000 t polietilenă de joasă presiune şi 36 000 t poli(clorură de vinil).

Directivele Congresului al X-lea al P.C.R. prevăd în continuare dezvoltarea susţinută a producţiei de materiale plastice în România: „Va creşte

producția de fire și fibre chimice, cu deosebire a celor sintetice. Producția de mase plastice va fi orientată spre realizarea de noi sortimente — polietilenă de joasă presiune, poliesteri și alte rășini sintetice; se va dezvolta în continuare fabricația de policlorură de vinil, polietilenă de înaltă presiune, polistiren și alte materiale pentru înlocuirea metalelor, lemnului și a pielii, precum și pentru satisfacerea nevoilor sporite de ambalaje ale economiei. În industria cauciucului sintetic, producția va trebui să sporească în special pe seama însușirii în fabricație a unor noi sortimente, cu caracteristici superioare, destinate să înlocuiască în proporție însemnată consumul de cauciuc natural." Ritmul de creștere a producției de polimeri în perioadele 1966—1970 și 1971—1975 este superior celui estimat pe plan mondial (tabela 3).

Tabela 3

Ritmul dezvoltării producției de polimeri în perioada 1960—1975 [104]

Nivelul de producție	Producția realizată, mii t		Producția estimată, mii t		1970—65	1975/70
	1960	1965	1970	1975		
Mondial	6 700	13 000	23 000	39 000	1,76	1,7
Franța	344	677	1 500	—	2,21	—
R. S. România	12,4	76	210	440	2,76	2,10

În procesul dezvoltării producției de polimeri în țara noastră s-a ținut seama atît de cerințele interne cît și de tendințele existente pe plan mondial construindu-se capacități pentru fabricarea poli(clorurii de vinil), polistirenului, polietilenei de joasă presiune, aminoplastelor, care au cele mai largi utilizări în industria ambalajelor, tehnologiei construcțiilor, industriei constructoare de mașini, electrotehnică, agricultură, etc.

Nivelul producției mondiale și în țara noastră în anii 1965—1970 la o serie de produse ale acestui sector rezultă din tabela 4.

Alături de capacitățile de producție, realizînd sinteza polimerilor, s-a dezvoltat și industria prelucrătoare, care acoperă principalele procedee cunoscute (injecție, extrudere, suflare, vacuumare, calandrare, spumare). Capacitatea de prelucrare totală crește de la 55 000 t în anul 1965 la 110 000 t în 1970.

Extinderea în domeniile cele mai variate a polimerilor sub formă de rășini, sau de produse prelucrate este determinată de considerente de ordin tehnic și economic printre care: greutatea lor specifică mică (0,94—1,6, față de 11,3 la plumb, 8,9 la cupru, 7,8 la fier și 2,7 la aluminiu), se prelucrează mai ușor decît metalele, au proprietăți electroizolante superioare, nu se oxidează, unele sînt transparente, rezistă la agenți chimici și au o bază de materii prime accesibilă. Cîteva concluzii cu privire la eficiența economică a unor produse prelucrate din mase plastice rezultă din tabela 5.

Tabela 4

Nivelul producției mondiale și în țara noastră (în mii tone) la cîteva materiale polimere principale, în perioada 1965/1970 [104]

Denumirea	Anul	Total mondial	S.U.A.	Japonia	Italia	Franța	R. S. România
PVC	1965	3 000	932	484	325	215	—
	1970	5 200	1 500	—	—	420	78
Polietilenă de joasă densitate	1965	2 200	1 000	300	143	100	—
	1970	5 000	1 700	540	350	240	72
Polistiren și copolimeri	1965	1 700	900	125	91	82	—
	1970	2 800	—	—	—	—	10
Polietilenă de înaltă densitate	1965	685	350	82	17	12	—
	1970	1 620	513	—	80	35	—
Polipropilenă	1965	310	168	58	28	6	—
	1970	1 780	—	—	—	—	—
Poliesteri	1965	1 400	173	38	25	25	—
	1970	2 100	—	—	—	—	3
Poliacrilați	1965	400	110	12	—	3,5	0,4
	1970	1 100	—	—	—	—	0,5
Aminoplaste	1965	2 500	690	324	—	140	
	1970	3 400	—	—	—	—	40

Tabela 5

Eficiența economică a cîtorva produse prelucrate din mase plastice [105]

Destinația	Materiale utilizate		Timp de prod. min/buc	Economii rezultate din utilizarea unei tone de material plastic		
				Material plastic kg	Ore de muncă	Nr. de muncitori
Diferite piese pentru telefoane	în trecut:	bronz	0,025	26	—	—
	în prezent:	poliamide	0,0055	1,5	14 745	31
Piese pentru apometre	în trecut:	alamă	0,5	320	—	—
	în prezent:	poliamide	0,09	3	5 500	24
Găleți de apă	în trecut:	tablă emailată	1,3	9,0	—	—
	în prezent:	polietilenă de mare densitate	0,57	1,5	1 754	0,09
Recipiente pentru transportul berii	în trecut:	tablă zincată	4,28	20,0	—	—
	în prezent:	polietilenă de mare densitate	1,9	4,0	1 251	0,06

Dezvoltarea deosebită pe care a parcurs-o într-un timp scurt industria polimerilor în țara noastră și atenția ce i se acordă rezultă concludent din analiza datelor cuprinse în tabela 6 .

Tabela 6

Dezvoltarea producției de mase plastice, rășini sintetice, fire și fibre chimice în R. S. România în perioada 1938/1975 [106]

	1938	1950	1955	1960	1965	1970	1975
Materiale plastice și rășini sintetice	–	100%	294%	345%	210 ori	631 ori	1 200 ori
Fibre și fire chimice	100%	268%	308%	408%	24,6 ori	89 ori	153 ori

Alături de această efervescentă dezvoltare a producției industriale, în anii puterii populare, institutele Academiei Române ale Ministerului Industriei Chimice, unitățile învățămîntului chimic superior, s-au consolidat ca puternice centre științifice, care au promovat în ultimii 25 de ani cercetări de înalt nivel teoretic și aplicativ în domeniul chimiei compușilor macromoleculari. Este meritul Partidului Comunist Român și conducerii noastre de stat de a fi înțeles că această ramură a chimiei, chimia polimerilor se plasează în frontul științelor chimice moderne și de a-i fi acordat toată atenția pentru ca succesele sale să se situeze la înalta cotă cu care participă în etapa actuală la progresul general al României Socialiste.

3
OBIECT, NOŢIUNI, NOTAŢII

3.1. OBIECTUL CHIMIEI MACROMOLECULARE

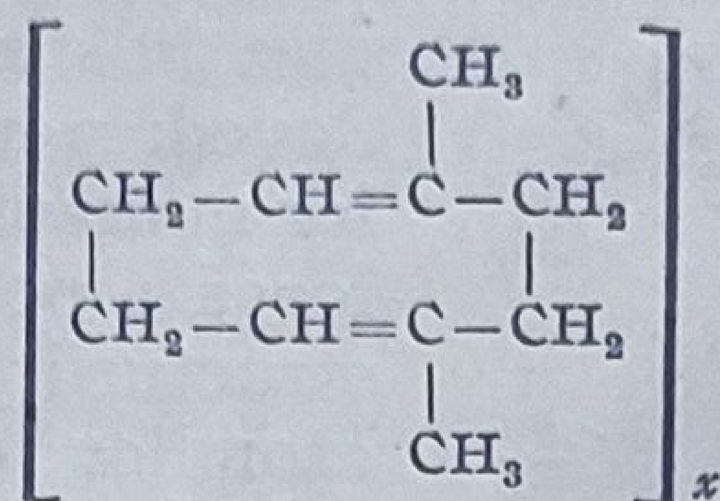
Chimia macromoleculară în accepţiunea modernă şi în acelaşi timp cea mai largă, *studiază compuşii organici, anorganici şi micşti* (*elementorganici*) *a căror masă moleculară depăşeşte valoarea* 10^4 [*107*]. Asemenea combinaţii sînt formate din *macromolecule* sau *macroioni*. *Macroionii*, cunoscuţi şi sub denumirea de *polielectroliţi* se constituie la rîndul lor din *particule macrocationice, macroanionice* sau *macroamfolite*, conţinînd *contraioni mono-, bi-sau polivalenţi*.

Noţiunea de macromoleculă, după vii şi pasionate discuţii, s-a impus de 4 decenii în acest domeniu de specialitate, învingînd vechea concepţie a micelelor, ca elemente constitutive fundamentale ale structurilor polimere, apărată timp îndelungat de creatorii şi discipolii săi. Este meritul lui Hermann Staudinger, care în 1922, i-a precizat conţinutul şi conferit sensul actual, deşi intuitiv, ideea înlănţuirilor atomice de mare lungime a fost sesizată anterior.

Prima probă a existenţei unor molecule organice de mari dimensiuni, a fost furnizată de F. M. Raoult şi J. H. Van't Hoff [108, 109], care au efectuat determinări de mase moleculare pe cale crioscopică la cauciuc, amidon şi nitroceluloză, găsind valori ce variau între 10 000—40 000. Chimiştii timpului au refuzat însă să aprecieze şi să accepte această nouă idee, care pusă între coordonatele teoretice caracterizînd substanţele coloidale nu dădea satisfacţii. În concluzie s-a spus că ,,soluţia lui F. M. Raoult nu se poate aplica substanţelor în stare coloidală''.

În perioada 1890—1910 ideea complecşilor moleculari a fost în genere acceptată şi utilizată la explicarea structurilor polimere încercîndu-se includerea lor în categoria agregatelor fizice din molecule mici, sugerîndu-se chiar ideea polimerizării. Astfel cauciucul era privit ca un compus alcătuit din secvenţe scurte izoprenice, sau rezultînd prin înlănţuiri ciclice. Structura însăşi a izoprenului s-a cunoscut în această etapă, el fiind izolat în 1860 prin piroliza cauciucului natural. Confuzia generală, se datora însă imposibilităţii demonstrării existenţei grupelor finale în macromoleculele studiate, impunînd din această cauză, în mod eronat, ideea structurii ciclice a catenelor de cauciuc, avînd drept verigă de bază ciclooctadiena. În concepţia

timpului numeroase asemenea cicluri se reuneau prin asociaţii moleculare conducînd la substanţe coloidale, de forma:



În acelaşi timp, mai existau şi alte reprezentări, mai mult sau mai puţin corecte (cu caracter de ipoteză), ale înlănţuirilor atomice lungi ca în cazul poli(etilenglicolului) ($n = 6$) (1860) sau poli(acidului metacrilic) (1880). H. Staudinger a formulat însă pentru prima dată bazele fizico-chimice ale noţiunii de macromoleculă, demonstrîndu-i caracterul general.

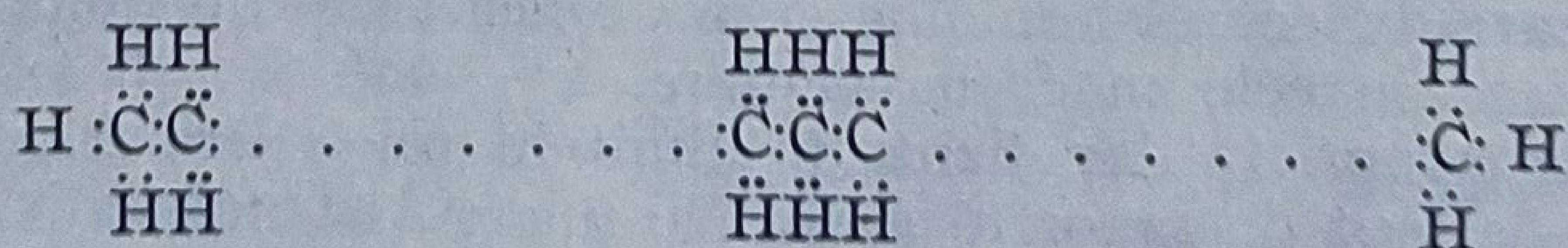
Noţiunea de micelă acceptată anterior în domeniul chimiei macromoleculare prezenta dificultăţi. Ea impunea distincţia dintre legăturile homeopolare calificate ca principale, ce reunesc atomii unei molecule sau ale unui ion complex, de cele denumite secundare, a căror natură rămînea nedeterminată, legînd relativ puternic moleculele în interiorul micelei; în sfîrşit mai interveneau interacţiunile slabe asigurînd coeziunea micelelor în substanţa solidă. Asocierea moleculară explicabilă în cazul săpunurilor prin polaritatea puternică tipică pentru anionii acizilor graşi, nu este justificată la moleculele nepolare, sau slab polare de natura cauciucului sau celulozei. Nu se puteau face diferenţieri între interacţiunile intra şi intermicelare.

Acceptarea caracterului macromolecular al înlănţuirilor atomice lungi deja cunoscute elimina toate aceste dificultăţi. Ea aducea chimiei polimerilor o unitate de concepţie, amplu verificată astăzi. Pentru a demonstra realitatea noţiunii de macromoleculă H. Staudinger, ia ca bază continuitatea proprietăţilor şi structurii, care se manifestă într-o serie homoloagă de polimeri liniari, plecînd de la termenii micromoleculari către cei macromoleculari. Lucrările sale se referă mai ales la poli(oximetilene), polimeri liniari ai aldehidei formice ce pot fi preparaţi cu grade de polimerizare eşalonate între cîteva unităţi şi cele de ordinul miilor, determinabile prin numărul funcţiunilor terminale, uşor dozabile:



$$HO-CH_2-O-CH_2- \ldots\ldots O-CH_2-O-CH_2-O-CH_2-OH$$

Pe măsura creşterii gradului de polimerizare se constată variaţia continuă a proprietăţilor fizice, astfel: temperatura de topire se ridică, tinzînd către o limită, solubilitatea scade, caracterul coloidal care nu există la termenii mici, devine vizibil. Aceste observaţii sînt ulterior verificate pentru numeroase alte serii homoloage, finalizate prin compuşi macromoleculari. Concludente sînt astfel rezultatele obţinute în seria parafinelor, care începînd cu metanul, se dezvoltă pînă la termeni macromoleculari, rezultaţi prin polimerizarea etenei şi formaţi prin înlănţuiri liniare conţinînd uneori mai mult de 20 000 grupări metilenice.



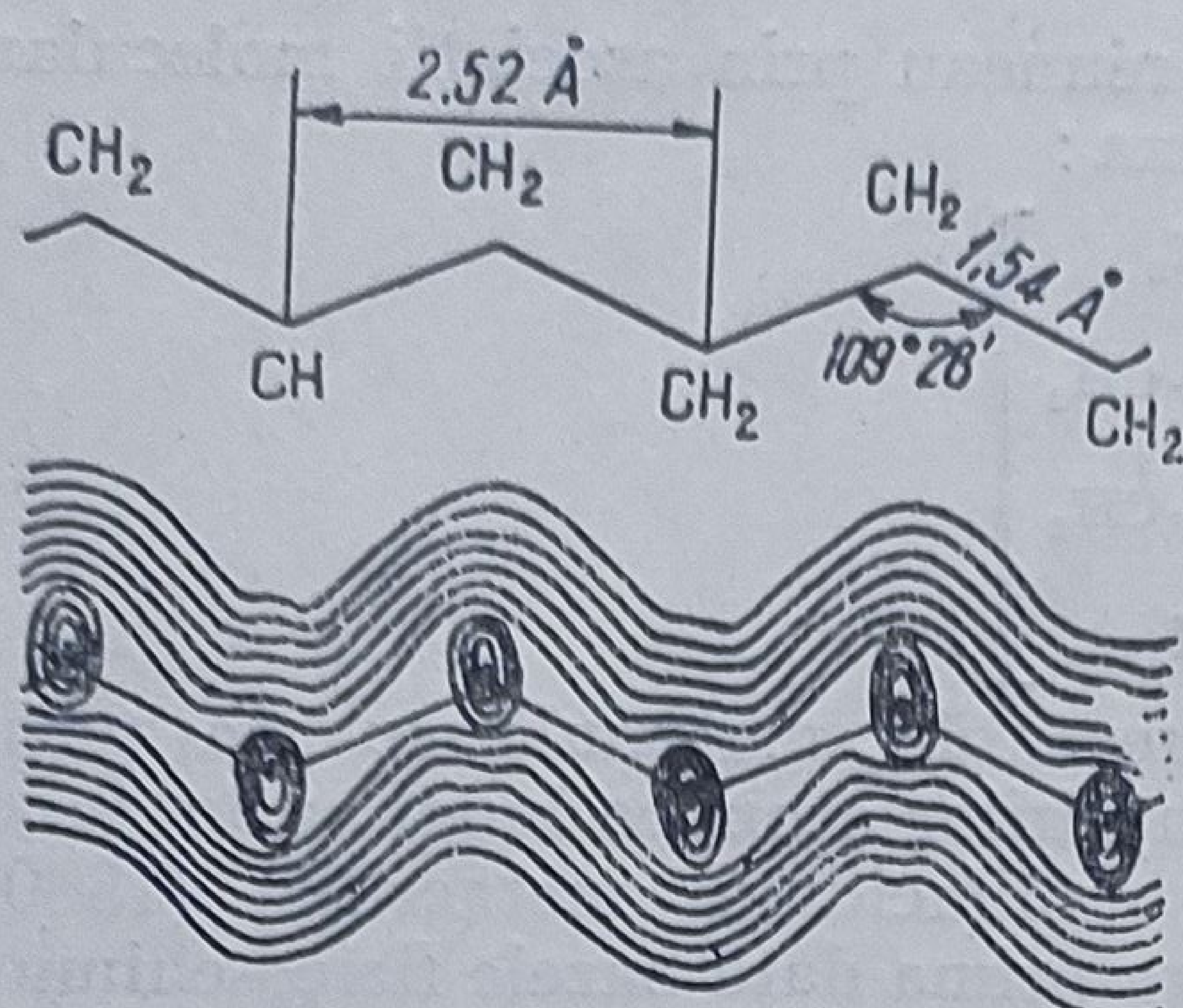


Fig. 1 Redistribuirea densității electronice în polimetilene [112]

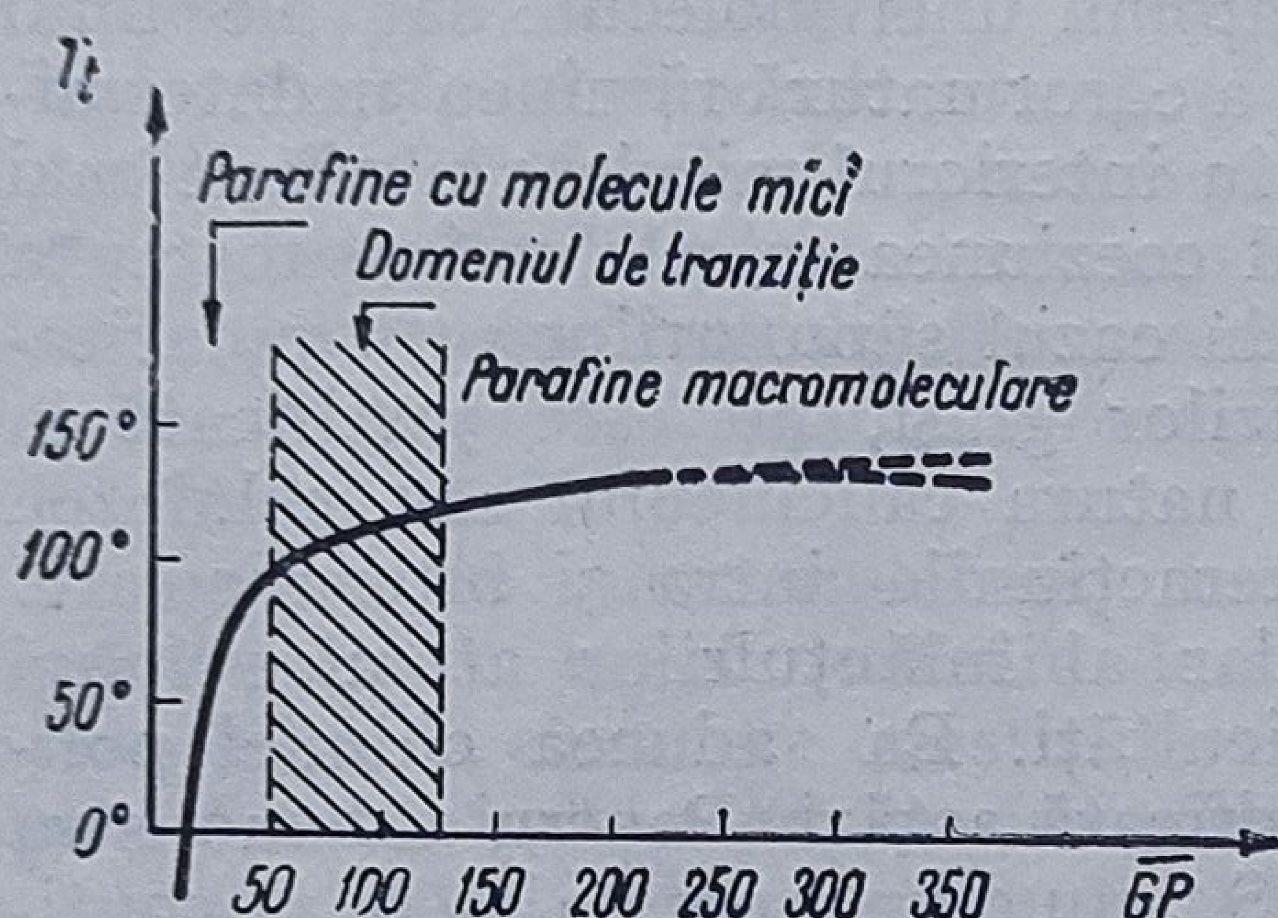


Fig. 2 Variația temperaturii de topire a parafinelor normale $(CH_2)_n$ în funcție de gradul de polimerizare [112]

Prin difracția razelor X, determinînd redistribuirea densității electronice în domeniile cristaline, s-a putut dovedi pentru întreg intervalul maselor moleculare acoperind seria homoloagă a polimetilenelor, continuitatea structurii, caracterizată prin existența atomilor de carbon, uniți covalent prin legături de 1,54Å, formînd unghiuri tetraedrice de 109°28′, ce imprimă lanțului forma unui zig-zag regulat (fig. 1).

Curba reprezentînd temperatura de topire a parafinelor normale crește mai întîi rapid cu numărul atomilor de carbon, apoi se flexionează și se observă la parafinele macromoleculare obținute prin polimerizarea etenei la joasă presiune o temperatură de topire cuprinsă în intervalul 135—140° (fig. 2)., ce concordă bine cu cea prevăzută de către K. Meyer și van der Wyk, pentru parafine avînd grade de polimerizare superioare celui de 1 000, utilizînd formula :

$$\frac{1}{T_t} = 2{,}393 \cdot 10^{-3} + \frac{17{,}1}{n} \cdot 10^{-3},$$

stabilită pe baza temperaturilor de topire ale parafinelor inferioare.

Variația continuă a proprietăților fizice pe măsura modificării numărului de atomi ce intră în alcătuirea moleculei, dă posibilitatea delimitării domeniului micro-de cel macromolecular, cu sublinierea că trecerea nu se face brusc, ci treptat o clasă trece în cealaltă.

Prima caracteristică cu totul specifică substanțelor macromoleculare este masa lor moleculară. La substanțele constituite din molecule mici, aceasta este o constantă care caracterizează individualitatea combinației chimice. Modificarea masei moleculare în aceste condiții, marchează întotdeauna schimbări calitative, treceri la noi substanțe, însoțite firesc de transformarea sensibilă a proprietăților. Prin trecerea de la un reprezentant al seriei la altul, modificînd deci masa moleculară, proprietățile fizice ale substanțelor obținute se schimbă în așa măsură, încît ele pot constitui criterii de caracterizare a fiecărui homolog și în același timp de delimitare a combinațiilor micro-de cele macromoleculare.

Modificarea proprietăților fizice în limitele unei serii homoloage, este determinată de fapt de raportul a doi parametri structurali fundamentali

— diferenţa homoloagă şi masa moleculară a termenului dat. Vom ilustra modul specific în care contribuie acest raport la modificarea continuă a punctului de fierbere, pe măsura creşterii masei moleculare, în aceeaşi serie a hidrocarburilor parafinice (tabela 7, fig. 3).

Tabela 7

Dependenţa temperaturii de fierbere a hidrocarburilor de masa lor moleculară [112]

Hidrocarbura	Formula chimică	Masa moleculară	Diferenţa homoloagă raportată la masa moleculară %	Temperatura de fierbere °C	Creşterea temperaturii de fierbere
Metan	CH_4	16	—	−161,6	—
Etan	C_2H_6	30	47	−88,6	73
Propan	C_3H_8	44	32	−42,1	46,5
n-Butan	C_4H_{10}	58	24	−0,5	41,6
n-Pentan	C_5H_{12}	72	20	−36	36,5
Gentriaconţan	$C_{31}H_{64}$	436	—	302	—
Dotriacontan	$C_{32}H_{66}$	450	3,1	310	8
Pentatriacontan	$C_{35}H_{72}$	492	—	391	—
Hexatriacontan	$C_{36}H_{74}$	506	2,7	—	—
Polietilenă	$C_{100}H_{202}$	1 402	—	—	—
Idem	$C_{101}H_{204}$	1 416	1	—	—
Idem	$C_{1000}H_{2002}$	14 002	—	—	—
Idem	$C_{1001}H_{2004}$	14 016	0,1	—	—

În domeniul compuşilor organici, caracterizaţi prin molecule mici, variaţia temperaturii de fierbere produsă de introducerea unei grupări metilenice, care asigură trecerea de la primul termen (metan) la următorul, avînd drept rezultat variaţia masei moleculare cu aproximativ 47% (tabela 7), este însemnată (73°C). Pe măsura creşterii acestuia, contribuţia adusă de aceeaşi grupă la modificarea proprietăţilor fizice, în speţă a punctului de fierbere, se va diminua, aşa cum se observă la compararea altor doi termeni succesivi superiori conţinînd de exemplu 31 şi 32 atomi de carbon (gentriacontan şi dotriacontan), ce diferă tot printr-o grupare $-CH_2-$, care de data aceasta produce o variaţie a masei moleculare doar de 3,1% şi în consecinţă punctele de fierbere diferă doar cu 8°C. Mai departe, în cazul unei polietilene avînd o masă moleculară de 1 400,

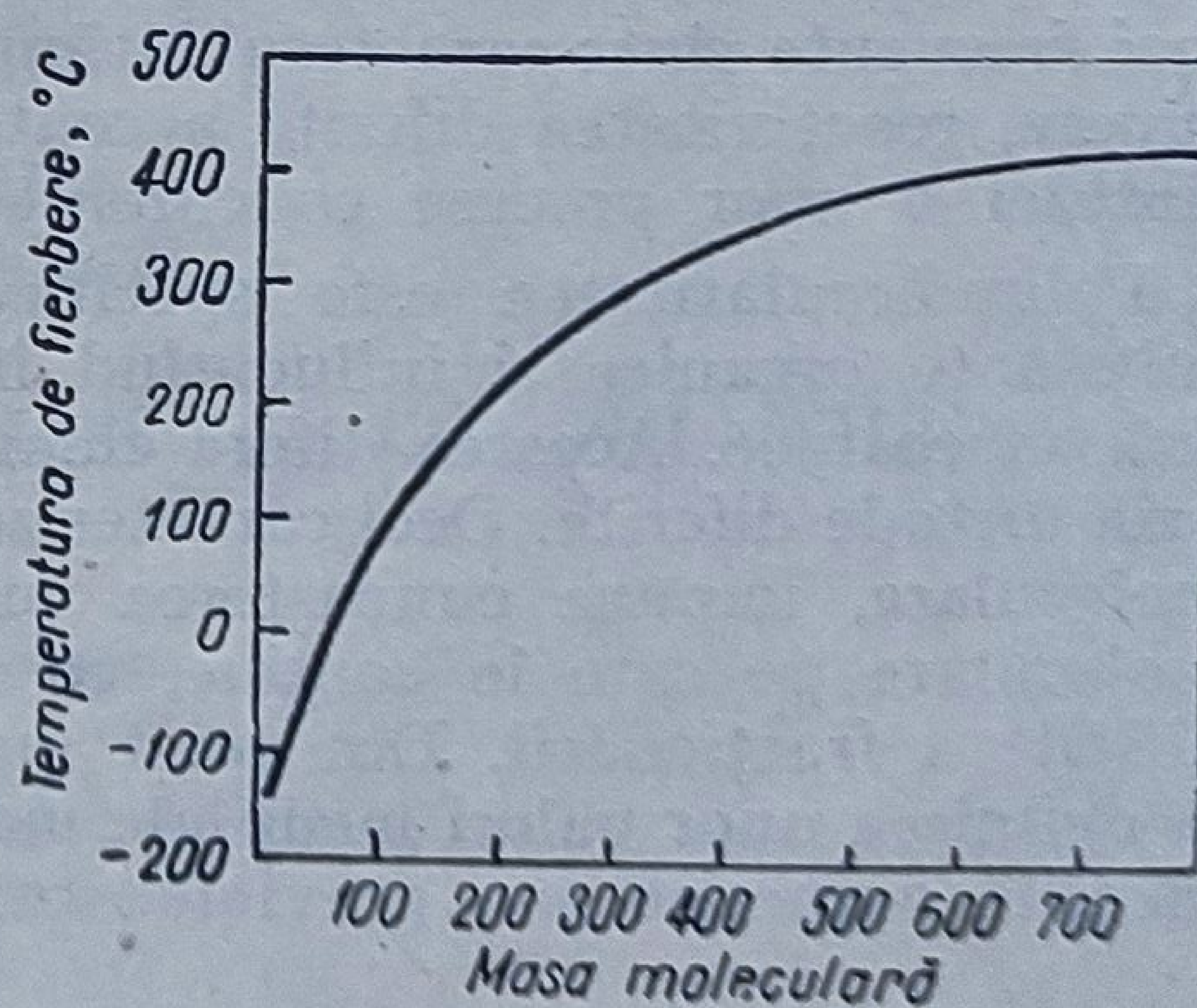


Fig. 3 Dependenţa temperaturii de fierbere a hidrocarburilor de masa lor moleculară [113]

influenţa procentuală a diferenţei homoloage este doar 1%, pentru lanţuri de 10 ori mai lungi trece sub 0,1%, fiind cu totul neglijabilă în privinţa modificării punctului de fierbere.

Astfel contribuţia procentuală a raportului diferenţă homoloagă/masă moleculară devine un criteriu pentru delimitarea domeniului micro- de cel macromolecular. Se atribuie caracter macromolecular unei substanţe la care adăugarea unei singure unităţi structurale nu produce modificarea sensibilă a proprietăţilor fizice, mai ales a celor visco-elastice. Deci de la o valoare determinată a masei moleculare termenii seriei homoloage îşi pierd individualitatea, iar noţiunea de serie polimer-homoloagă nu are sens. Aceleaşi concluzii rezultă de altfel şi urmărind variaţia temperaturii de topire cu gradul de polimerizare (fig. 2), segmentul ascendent al curbei corespunzînd compuşilor micromoleculari, cel de tranziţie oligomerilor, iar partea la care nu se mai constată modificarea sensibilă a temperaturii de topire, defineşte domeniul macromolecular.

Este de asemenea interesant de subliniat, că la compuşii macromoleculari, unele proprietăţi nu mai sînt nete, ceea ce se evidenţiază cu claritate mai ales în cazul temperaturii de topire (care nu numai că nu corespunde unui punct fix, dar variază într-un interval relativ larg la aceeaşi combinaţie). Această comportare este explicabilă pe de o parte prin faptul că cristalinitatea compuşilor macromoleculari este departe de a fi perfectă, iar pe de altă parte prin aceea că substanţa este alcătuită din lanţuri cu mase moleculare diferite.

Noţiunea de moleculă, se particularizează de fapt în cea de macromoleculă, ele nu se disting decît prin numărul atomillor legaţi unul de altul În această lumină macromolecula reprezintă un ansamblu de atomi, uniţi prin legături covalente, densitatea electronică dintre aceştia păstrînd o valoare finită. Această interpretare este valabilă şi pentru macroioni.

Compuşii macromoleculari, naturali sau sintetici se caracterizează prin heterogenitatea masei moleculare definită prin termenul de polimolecularitate; polimolecularitatea este produsul a numeroase cauze, dintre care cele mai frecvente sînt: caracterul întîmplător al reacţiilor de transfer sau întrerupere, reactivitatea diferită a centrilor activi, sau desfăşurarea în timpul sintezei a unor procese concurente de degradare.

Polimolecularitatea este specifică polimerilor, diferenţiindu-i de alte substanţe organice şi influenţînd în măsură importantă proprietăţile lor fizico-mecanice. Acestea diferă chiar la acelaşi compus dacă a fost obţinut prin metode diferite. Deci caracterizarea completă a unei combinaţii macromoleculare, impune cunoaşterea curbei de distribuţie a diferitelor specii moleculare pe care le conţine, ce se obţine prin operaţia îndelungată şi dificilă a fracţionării. Din acest motiv de cele mai multe ori, se recurge la definirea unor valori medii ale masei moleculare, cele mai frecvente fiind mediile numerice sau gravimetrice.

3.2. NOŢIUNI FUNDAMENTALE

Ţinînd seama de dimensiunile mari ale macromoleculelor sau macroionilor, descifrarea structurii lor ar fi extrem de complicată, sau chiar imposibilă dacă compuşii macromoleculari, naturali sau sintetici, n-ar respecta în general, un *principiu de constituire* relativ simplu, constînd în *repetarea de-a lungul lanţului a unei unităţi structurale fundamentale.*

Unitatea structurală, asimilată uneori cu termenul de *,,mer''* corelează compoziţia elementară a compusului cu structura chimică, fiind definită prin *gruparea minimă de atomi care se repetă periodic de-a lungul lanţului macromolecular.* În cazul polimerizării se mai poate face uz, avînd aceeaşi semnificaţie şi de termenul *unitate monomeră.*

Unităţile structurale diferă ca mărime, structură şi compoziţie, în funcţie de natura substanţelor utilizate, la obţinerea compusului macromolecular. Astfel:

— în cazul polimerizării vinilice:

$$\underset{\text{monomer}}{nCH_2{=}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}} \rightarrow \underbrace{-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-\left[-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-\right]_{n-2}-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-}_{\text{polimer}}\;;\quad \underset{\text{unitatea structurală}}{-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-} \qquad [3-1]$$

— în cazul polimerizării ciclurilor:

$$\underset{\text{oxid de etilen}}{nCH_2-CH_2 \text{ (punte O)}} \rightarrow \underbrace{-CH_2-CH_2-O-\left[-CH_2-CH_2-O-\right]_{n-2}CH_2-CH_2-O-}_{\text{poli (etilenoxid)}}\;;$$

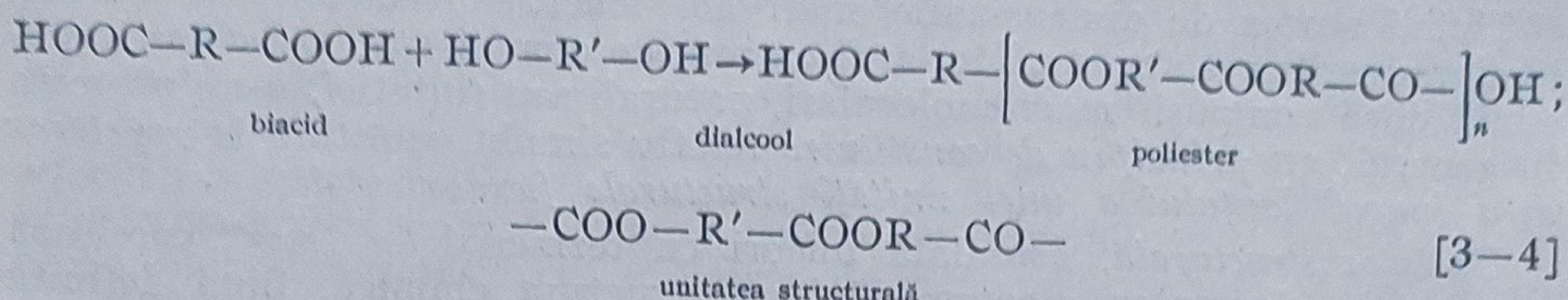
$$\underset{\text{unitatea structurală}}{-CH_2-CH_2-O-} \qquad [3-2]$$

$$\underset{\varepsilon\text{ caprolactama}}{n(CH_2)_4-CO \text{ (ciclu închis prin } CH_2-NH)} \rightarrow \underbrace{-HN-(CH_2)_5-CO-\left[NH-(CH_2)_5-CO-\right]_{n-2}NH-(CH_2)_5-CO-}_{\text{poli } (\varepsilon \text{ caprolactama})}\;;$$

$$\underset{\text{unitatea structurală}}{-NH-(CH_2)_5-CO-} \qquad [3-3]$$

Atunci cînd la baza sintezei polimerului stă reacţia de policondensare a doi monomeri bifuncţionali, unitatea structurală va corespunde compu-

sului lor primar de reacție, considerînd că toate cele 4 funcțiuni au participat la eliminarea moleculelor mici. Exemplificăm prin reacția de poliesterificare:



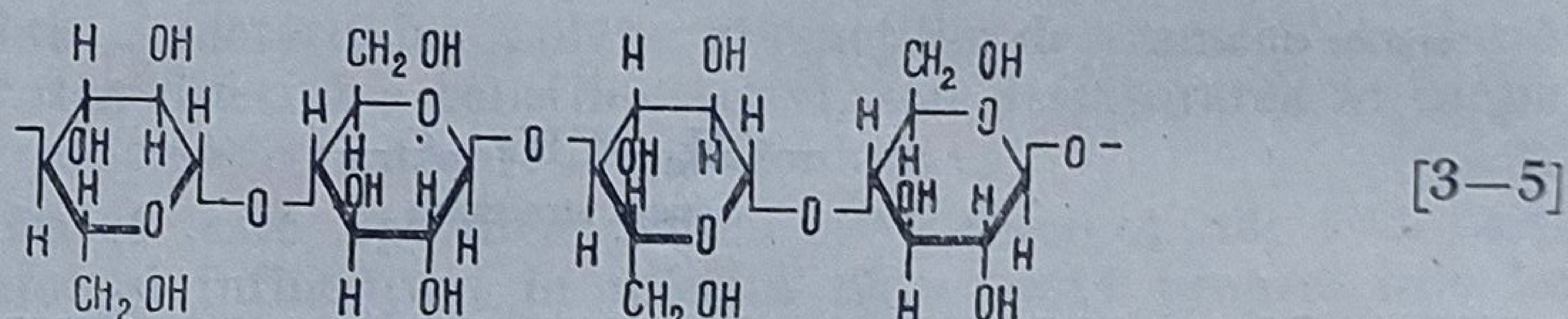
Indicele n, ce intervine la toate formulele scrise, reprezintă numărul unităților structurale, care intră în constituția macromoleculei caracterizînd gradul de polimerizare (GP). Acesta este legat de masa moleculară a polimerului prin relația:

$GP = \frac{M}{m}$, de unde rezultă valoarea masei moleculare: $M = m.\ GP$, unde m — masa moleculară a unității structurale.

Definirea unității structurale nu este însă suficientă pentru caracterizarea completă a structurii polimerilor. Aceasta este descrisă de 3 parametri fundamentali și anume: *configurația lanțului*, *conformația* sa și *împachetarea moleculară*, a căror explicitare principială o încercăm în cele ce urmează [113].

Configurația moleculei, este determinată, de structura sa chimică, reprezentînd *modalitatea dispunerii spațiale a atomilor sau grupelor de atomi constituienți, a cărei modificare implică obligatoriu ruperea, urmată de o nouă rearanjare a legăturilor chimice.*

Astfel, în cazul macromoleculei de celuloză, unitățile monomere, (cicluri β-D-anhidroglucozice) prezintă o rotație relativă de 180°:



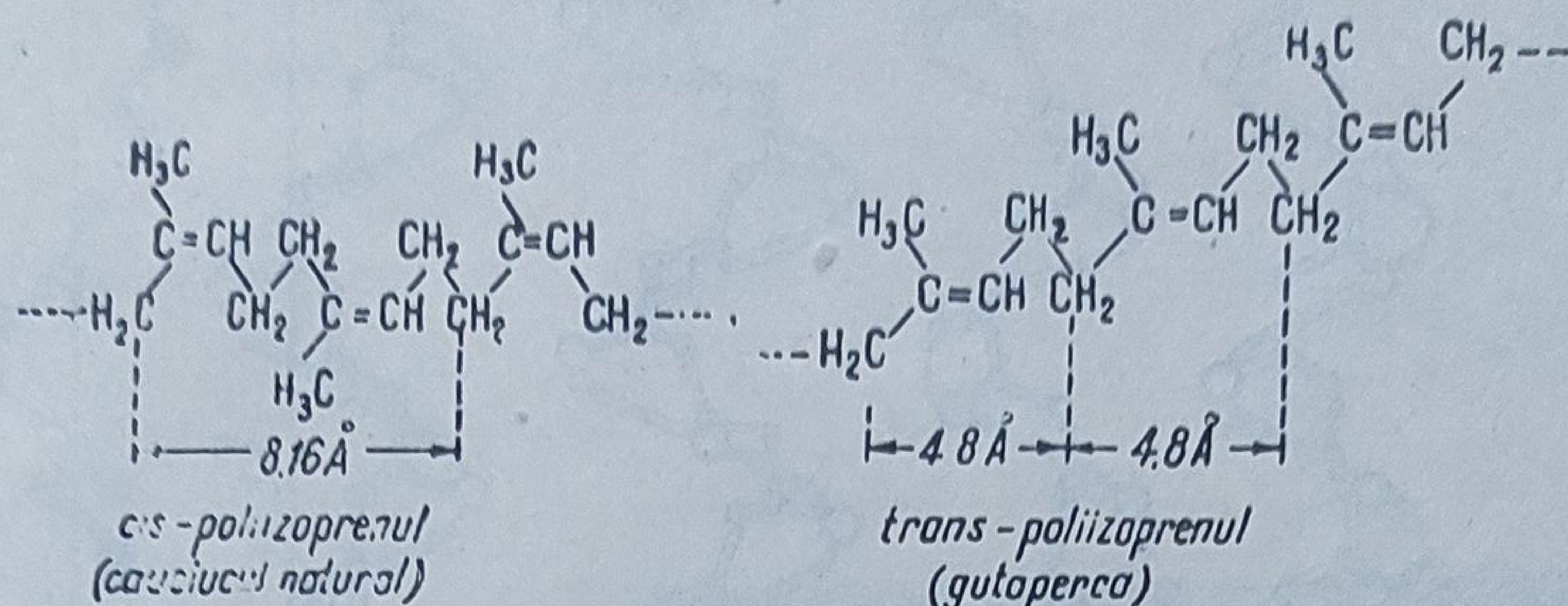
[3—5]

din această cauză, unitatea structurală constă de data aceasta, din două verigi monomere β-anhidroglucozice, unite între ele prin legături $C_1—C_4$, definind astfel o nouă noțiune *perioada de identitate*.

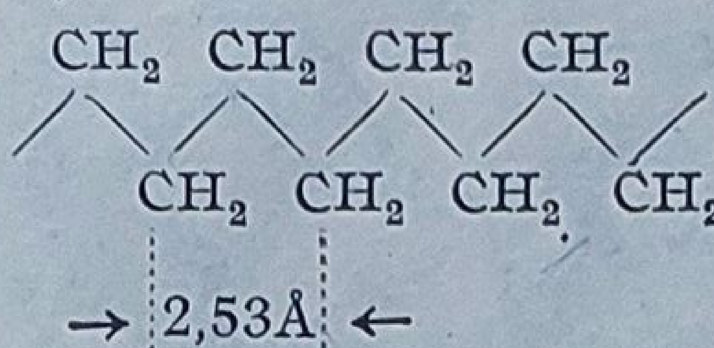
Perioada de identitate, reprezintă *distanța dintre unități structurale identice, din punct de vedere al dispunerii spațiale a atomilor lor constituienți* și este legată de starea cristalină a polimerului.

Astfel, cauciucul natural și gutaperca, se constituie, prin repetarea de-a lungul lanțului, a aceleiași unități structurale — resturi izoprenice, dar

diferă tocmai prin dispunerea spaţială a acestora, prin perioada lor de identitate:



sau, apelînd la macromolecula polietilenei, ea se poate caracteriza ca lanţ hidrocarbonat, de forma unui zig-zag planar, caracterizat printr-o perioadă de identitate de 2,53 Å:



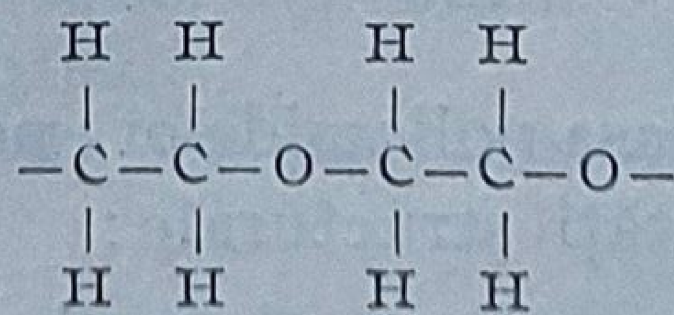
Conformaţia moleculei, este definită de *dispunerea geometrică a atomilor ce efectuează mişcări de rotaţie în jurul unor legături individuale.* Modificările de conformaţie nu determină pierderea identităţii moleculei, izomerii de rotaţie corespunzînd aceleiaşi configuraţii. Transformările conformaţionale, nu necesită regruparea legăturilor chimice, ci se realizează pe seama energiei cinetice a moleculelor.

Astfel macromoleculele polibutenei izotactice, se caracterizează printr-o formă geometrică spiralată, care în stare cristalină prezintă două conformaţii bine distincte, după cum la alcătuirea spiralei participă 3 sau 4 unităţi monomere (I,III din fig. 4). Solvirea sau topirea polimerului aduce după sine alte noi transformări conformaţionale ale macromoleculei.

În sfîrşit, împachetarea moleculară sau împachetarea lanţului, caracterizează ordonarea transversală a moleculelor în interiorul cristalului.

Aceste elemente permit caracterizarea stării cristaline a polimerilor, astfel folosind pentru exemplificare macromolecula unei poli(oxietilene), elementele caracteristice monocristalului corespunzător sînt:

Configuraţia — două unităţi structurale ce se repetă periodic:



Conformaţia spiralată (fig. 5) [111].

Împachetarea moleculară: parametrii celulei elementare: $a = 9{,}5$; $b = 19{,}5$; $c = 12{,}0$ Å, $\beta = 101°$ [111]. Dezvoltarea formaţiunilor spiralate

O – R

I II III IV

Fig. 4 Conformațiile posibile pentru o serie de polimeri izotactici [115]:

I – $R = CH_3$; $-C_2H_5$; $-CH=CH_2$; $-CH_2-CH_2-CH-(CH_3)_2$; $-OCH_3$; $-OCH_2-CH-(CH_3)_2$; ;

II $-R = -CH_2-CH-CH_3$; $-C_2H_5$; $-CH_2-CH-(CH_3)_2$;

III $-R = -CH-(CH_3)_2$; $-C_2H_5$;

IV CH_3 , $-F$; CH_3 $-F$; CH_3 $-F$

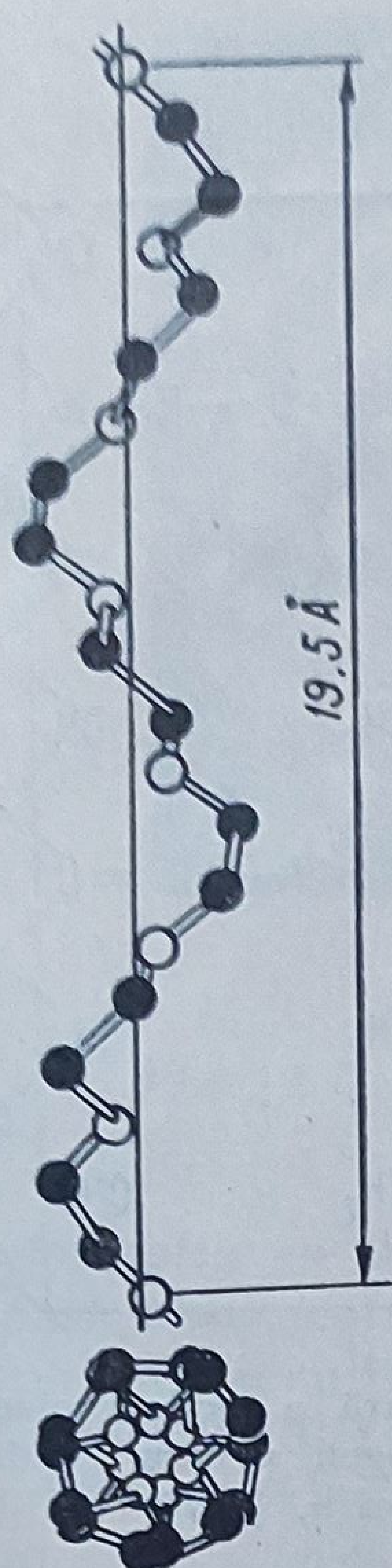
pe cristalii polioxietilenelor, observată cu ajutorul microscopului electronic rezultă din figura 6.

Sau un alt exemplu, din clasa poliamidelor: policaprolactama (nylonul 6):

Configurația — două unități structurale:

$$\begin{array}{cccccccccccccc}
 & O & H & H & H & H & H & & H & H & H & H & & \\
 & \| & | & | & | & | & | & & | & | & | & | & & \\
- & C & -C- & C & -C- & C & -C- & N & -C- & C & -C- & C & -C- & N- \\
 & & | & | & | & | & | & & \| & | & | & | & | & | \\
 & & H & H & H & H & H & & O & H & H & H & H & H
\end{array}$$

Fig. 5 Conformația spirală a macromoleculei poli (oxietilenelor) [112]



○ - oxigen
● - grupa metilen



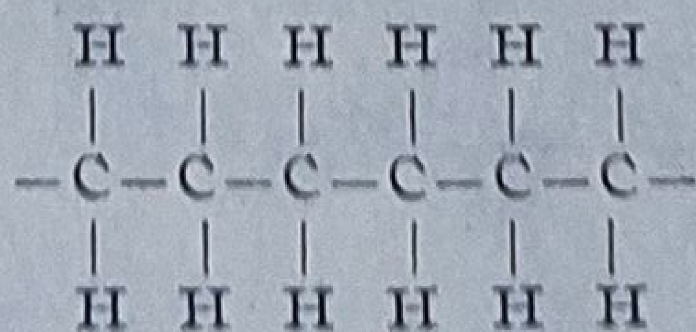
Fig. 6 Dezvoltarea formațiunilor spiralalate pe monocristalul poli(oxietilenelor) [112]

Conformația : se admite că macromolecula nylonului 6 se prezintă în două forme conformaționale (α și β) corespunzînd unui zig-zag planar (fig. 7). Recent s-a presupus și existența unei noi forme (γ).

Împachetarea moleculară : monocristalul rezultînd din forma α e bine studiat și cunoscut ; este reprezentat printr-o celulă elementară (fig.8) monoclinică definită prin parametrii : $a = 9{,}56$; $b = 17{,}24$; $c = 8{,}01$ Å ; $\beta = 67{,}5°$. Modul de împachetare al celorlalte două conformații β și γ este încă discutabil. Din figura 9 rezultă dezvoltarea ulterioară a formațiunilor sferolitice pe monocristalul inițial.

În sfîrșit în cadrul polietilenei :

Configurația — determinată de șase unități structurale care se repetă periodic :



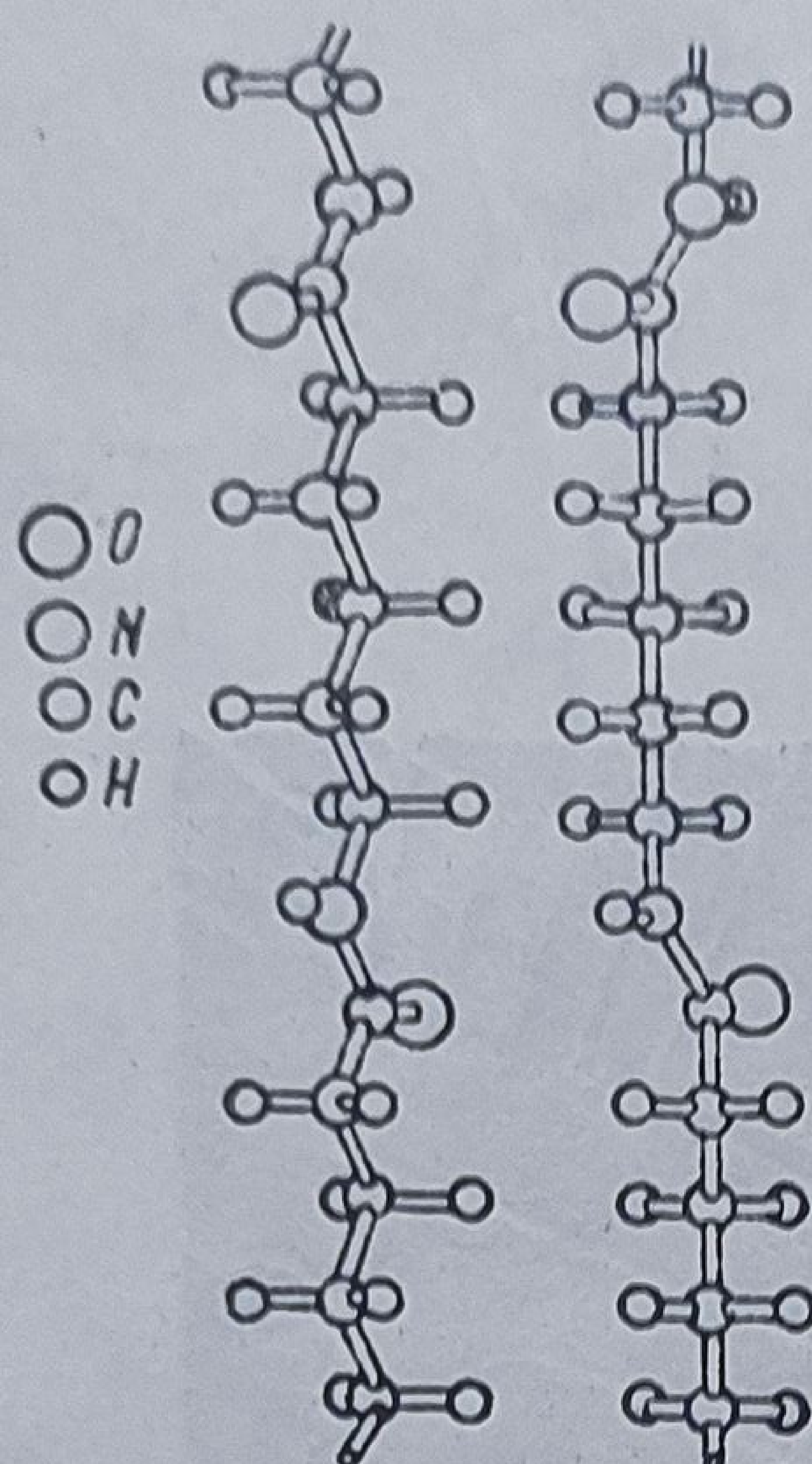


Fig. 7 Conformaţia macromoleculei policaprolactamei, uşor distructibilă sub acţiuni termice [114]

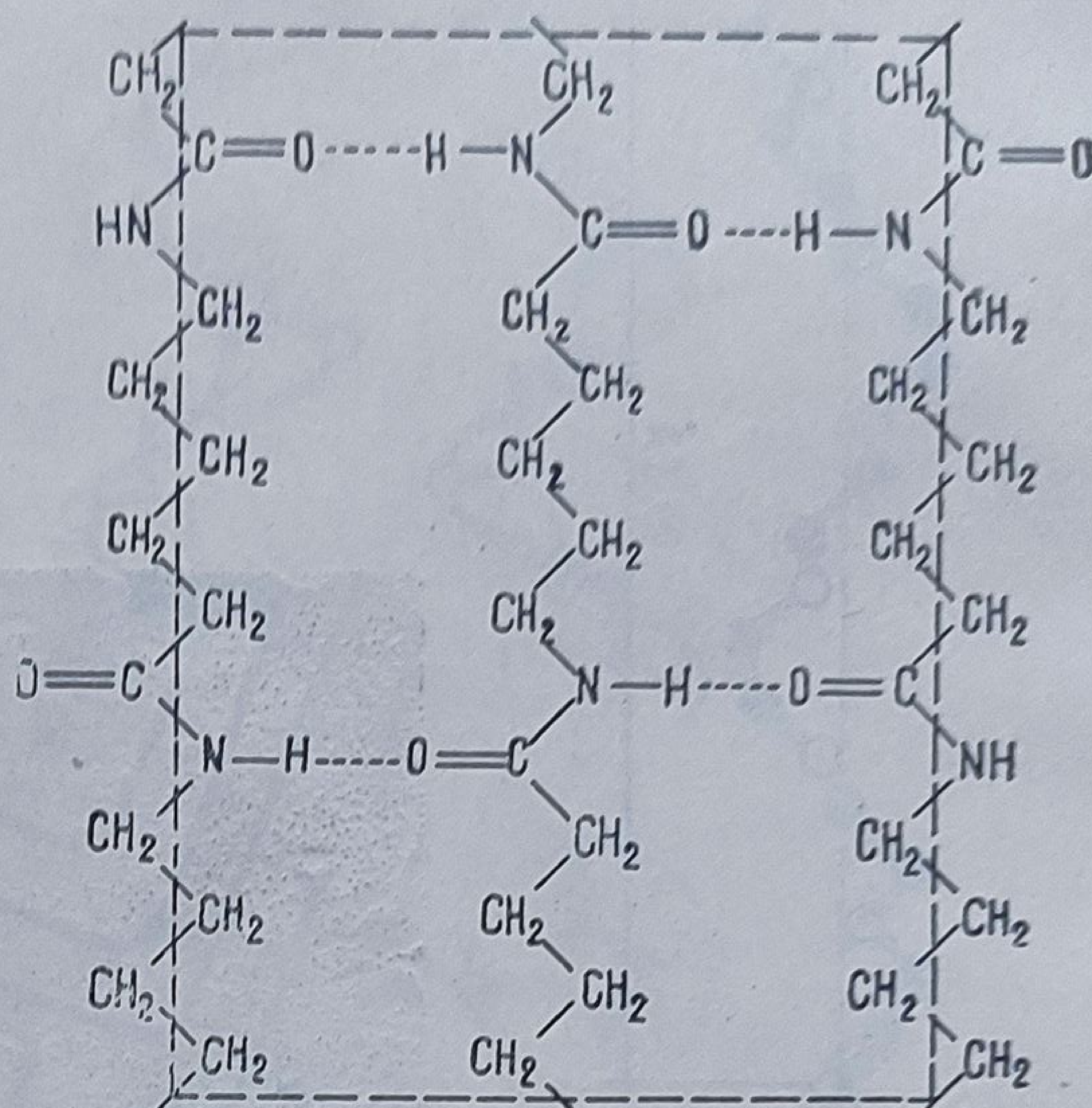


Fig. 8 Impachetarea moleculară a policaprolactamei în planul legăturilor de hidrogen pentru celula elementară a formei α. [114]



Fig. 9 Dezvoltarea formaţiunilor sferolitice pe monocristalul iniţial [114]

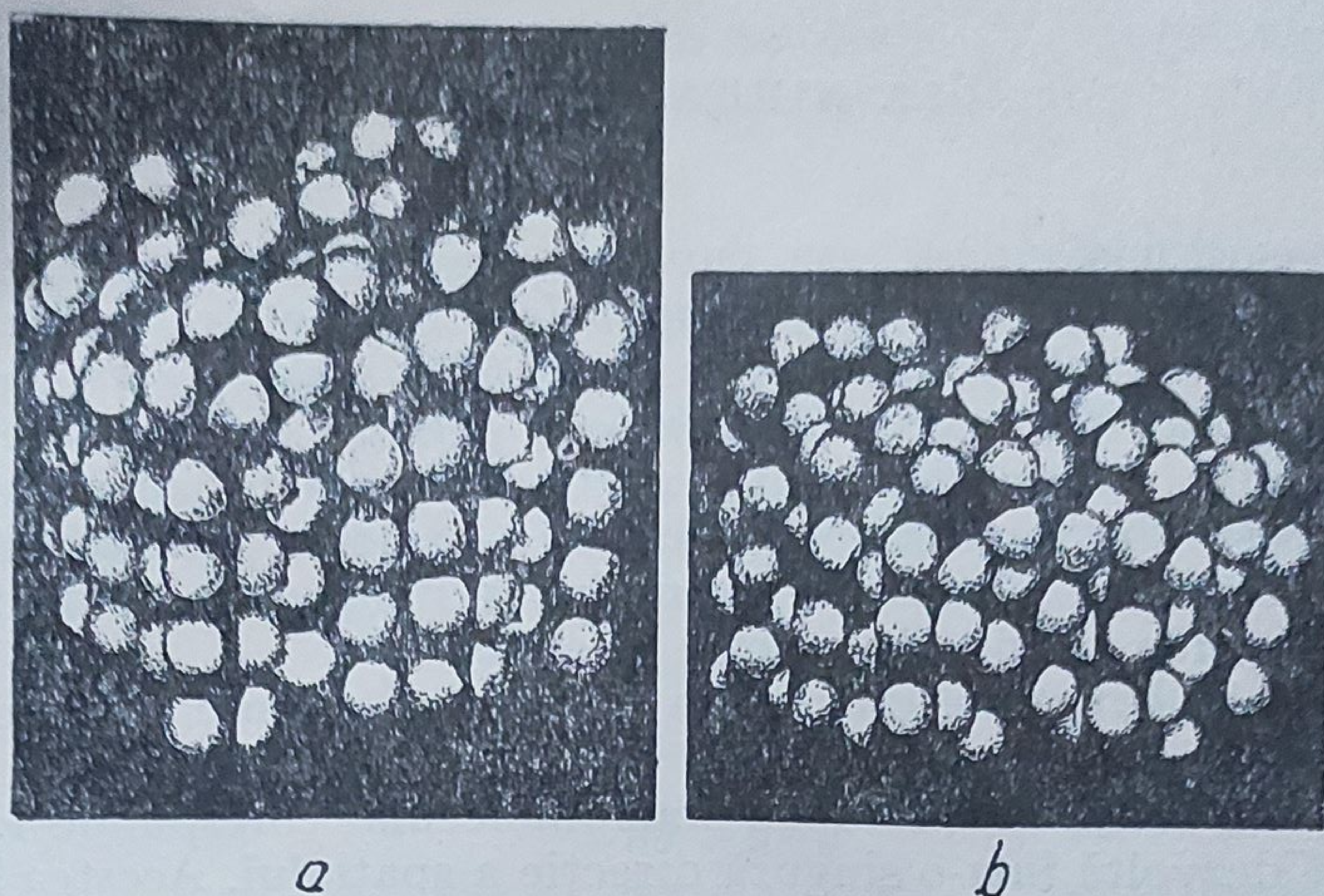


Fig. 10 Posibilităţile de împachetare moleculară a lanţurilor, prin cutare, în cazul polietenei [116]

Conformaţia — un zig-zag planar.

Împachetarea moleculară, se realizează prin cutarea lanţului, (două modalităţi posibile rezultă din figura 10 *a* şi *b*) generînd monocristali ortorombici. Constantele celulei elementare sînt sensibil determinate de temperatură şi gradul de ramificare al polimerului [113]. Monocristalul polietilenei, obţinut prin microscopie electronică, este redat în figura 11 [109].

Interes deosebit pentru studiu prezintă noţiunile de conformaţie şi împachetare moleculară, configuraţia macromoleculelor fiind deja bine cunoscută pentru marea diversitate a polimerilor.

Fig. 11 Monocristal polietenic văzut la microscopul electronic [112]



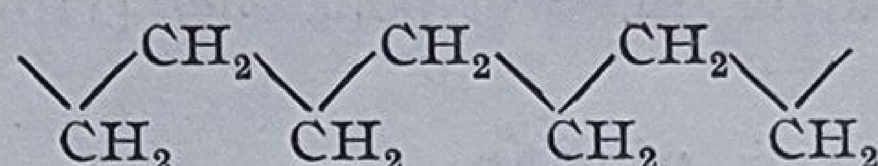
3.3. NATURA MACROMOLECULELOR ŞI POLIREACŢIILOR

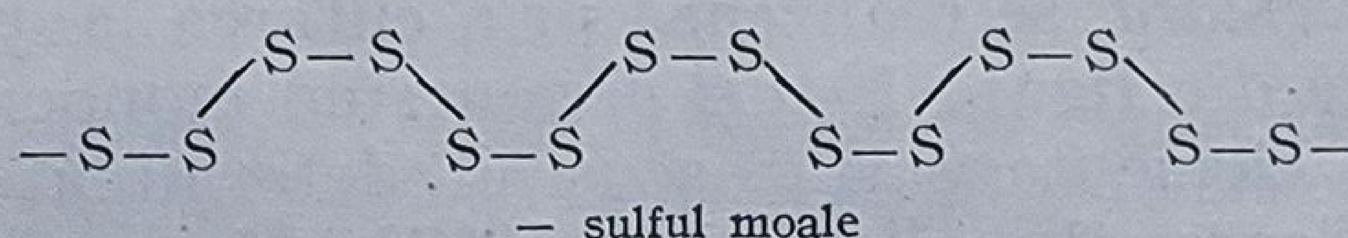
Compuşii macromoleculari, aşa cum s-a mai amintit *reprezintă amestecuri polimoleculare în care macromoleculele sau macroionii constituienţi sînt de aceeaşi natură, deosebindu-se doar prin lungimea catenei.* Această categorie a primit denumirea de *compuşi polimer unitari* spre deosebire de cea conferită polimerilor înalţi aperiodici caracterizînd substanţe ce conţin în amestec unităţi micromoleculare — monomeri sau oligomeri — cu lanţuri macromoleculare. De exemplu: resturi aminoacide în amestec cu diferite peptide şi macromolecule proteice.

În funcţie de structura chimică a catenei se cunosc diferite tipuri de macromolecule.

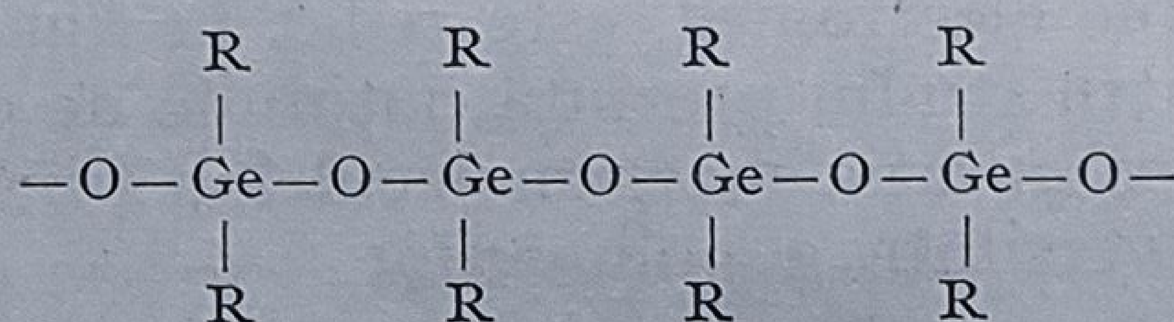
Tipul cel mai simplu de compus macromolecular corespunde *înlănţuirilor atomice* ce se dezvoltă într-o singură direcţie a spaţiului. Acestea sînt *macromoleculele liniare, filiforme* sau *monodimensionale :*

Astfel — polietilena de joasă presiune aparţine acestei categorii:

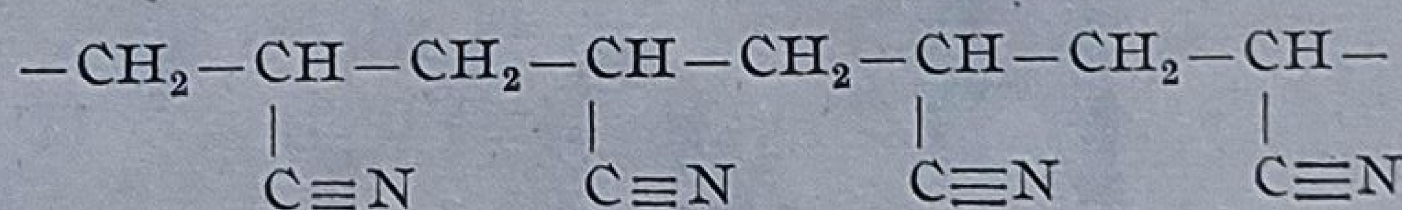




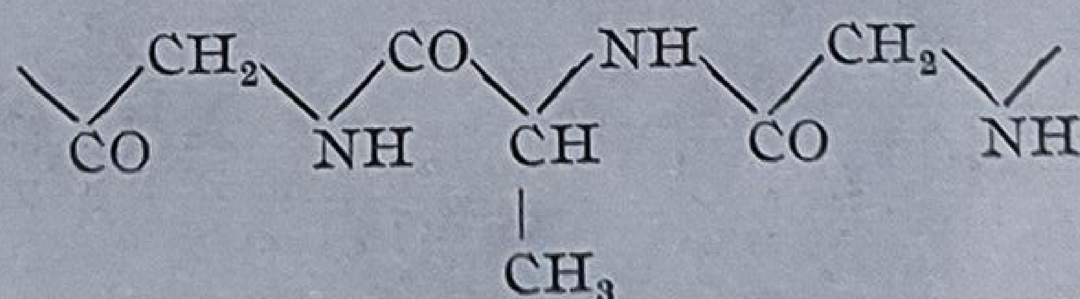
— sulful moale



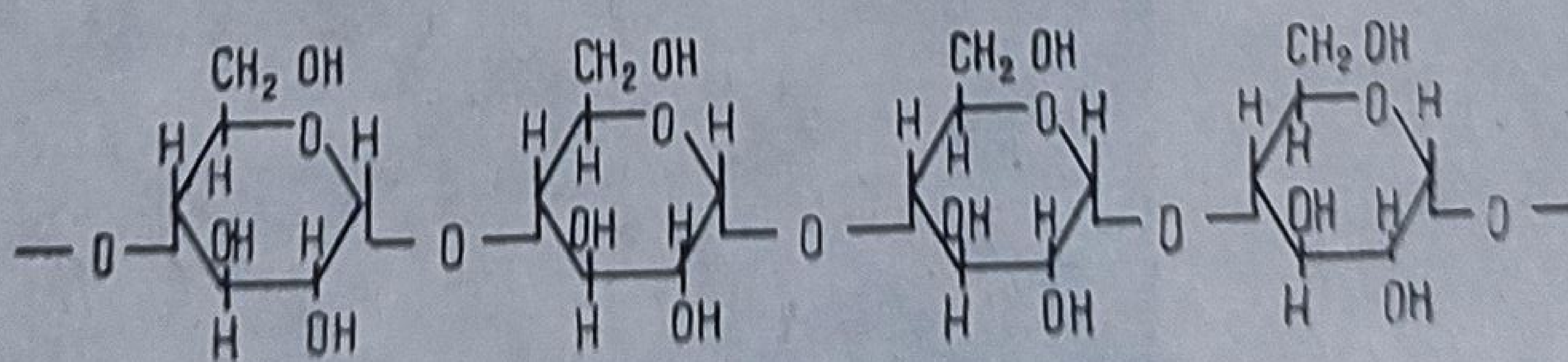
— polimerii organogermanici



— poliacrilonitrilul

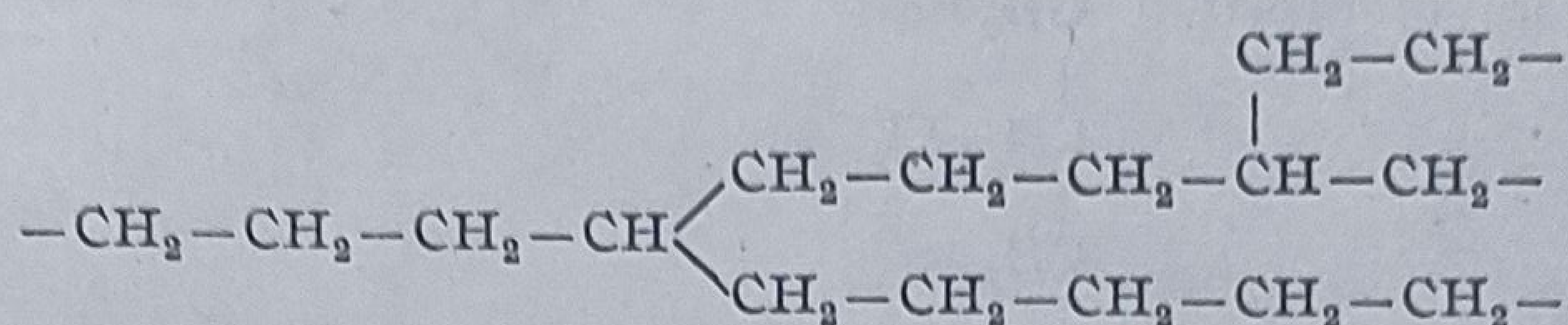


— fibroina din mătasea naturală

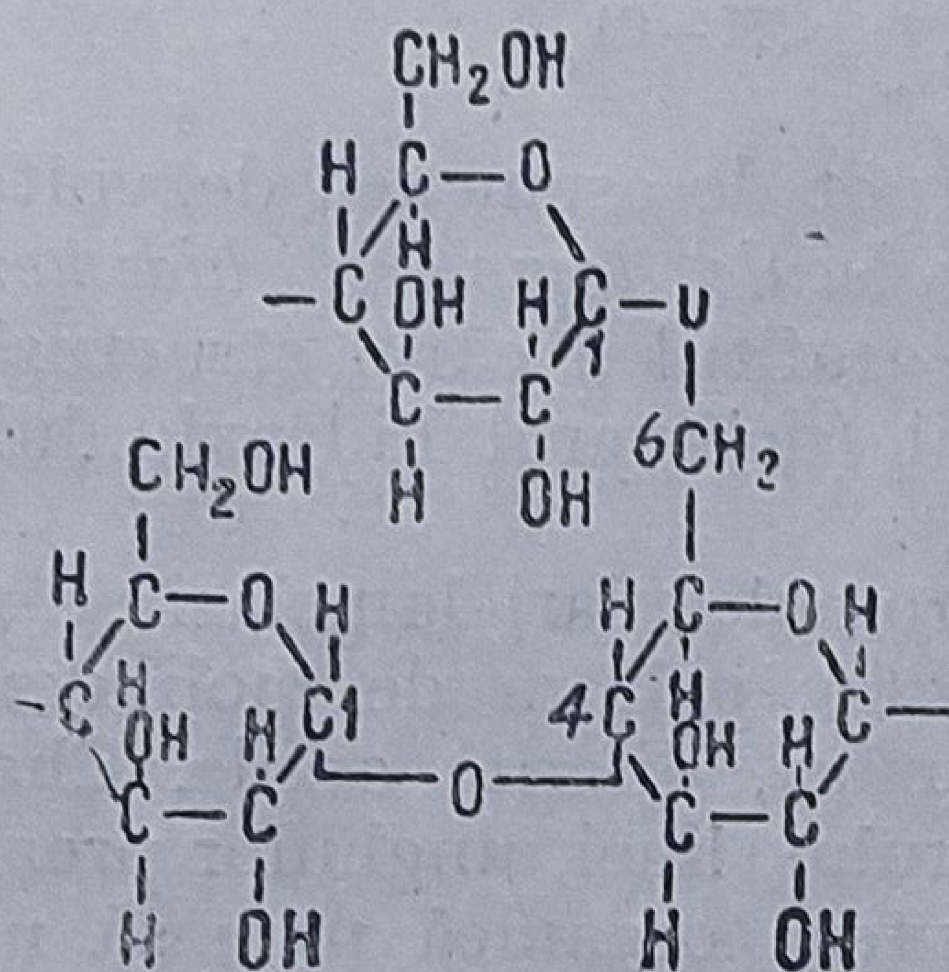


— amiloza, componenta liniară a amidonului

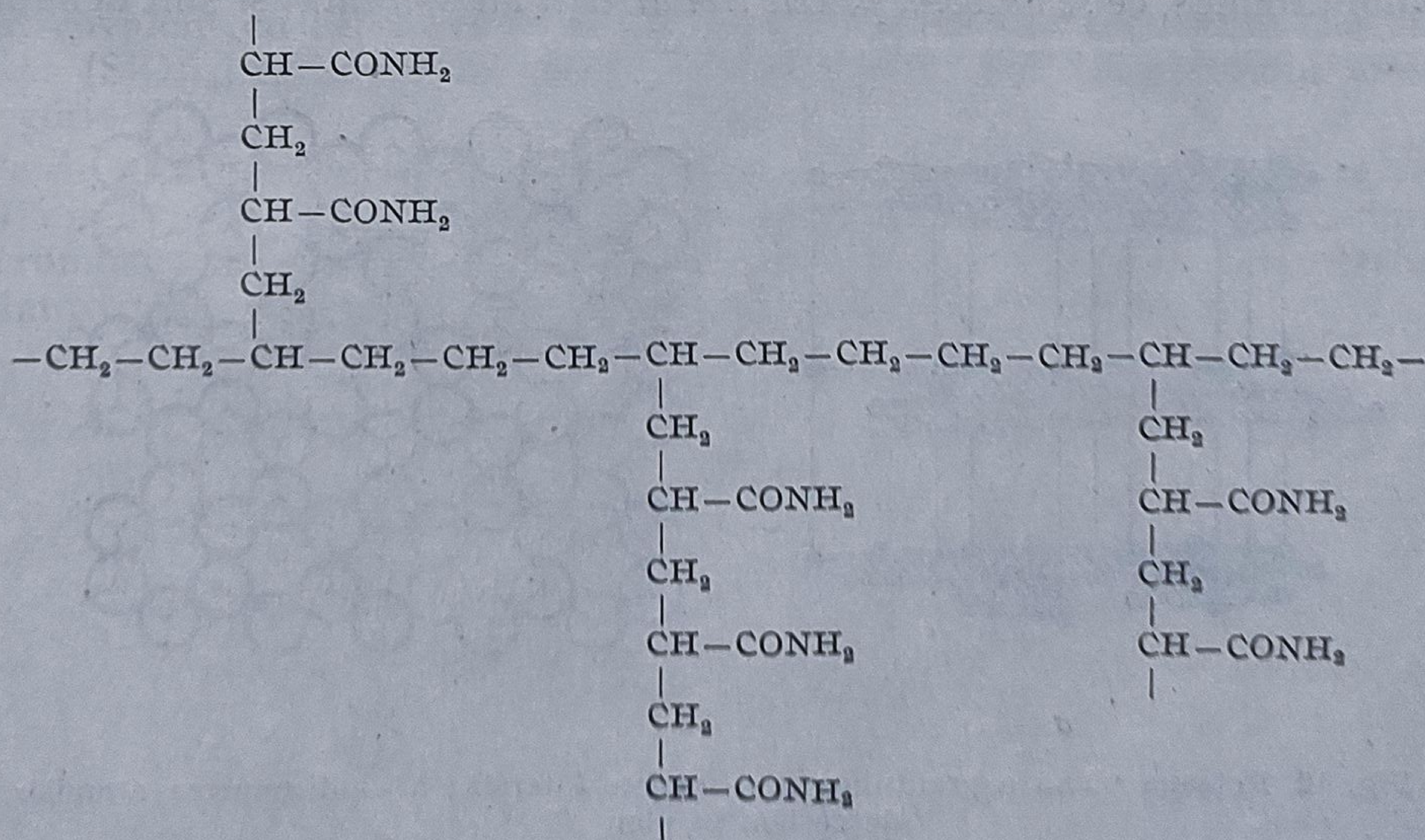
Sînt cazuri cînd *macromoleculele* nu se dezvoltă riguros unidirecțional, ci *prezintă ramificații*. Tipic în acest sens este cazul polietilenei obținute la presiune ridicată:



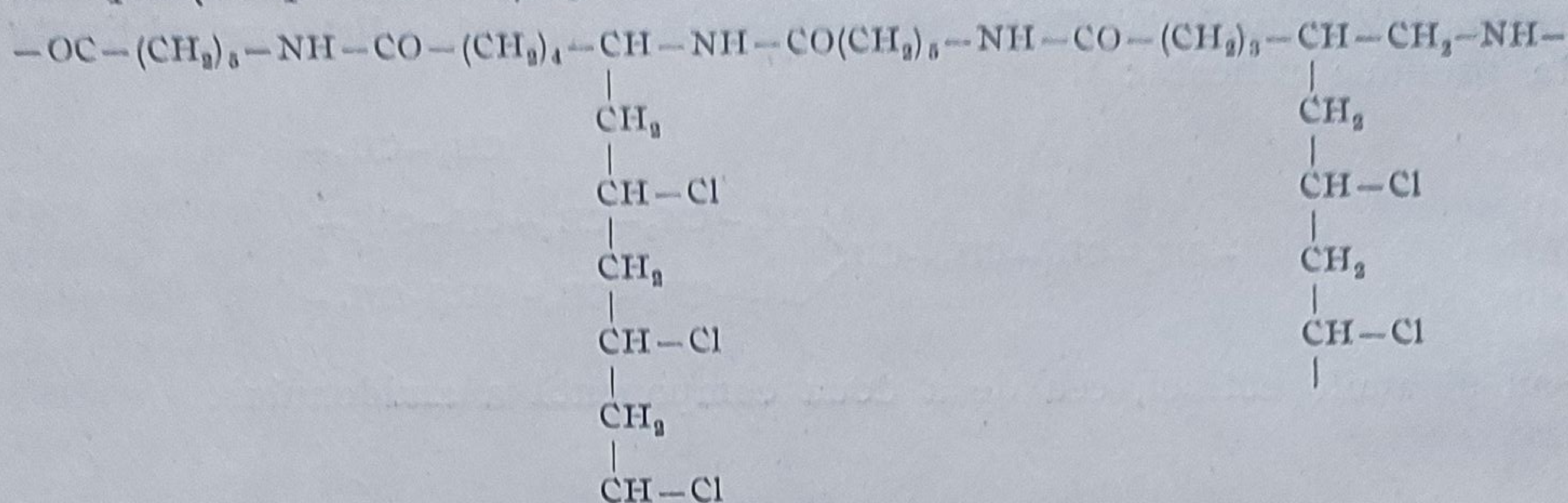
sau al amilopectinei, cea de a doua componentă a amidonului:



Atunci cînd unitatea structurală a ramificației diferă de cea a lanțului principal, se definește un copolimer *grefat*. De exemplu polietilena grefată cu poli(acrilamidă):



sau poli(ε-caprolactamă) grefată cu poli(clorură de vinil):



Înlănțuirile atomice se pot de asemenea dezvolta *în două direcții ale spațiului* generînd *macromolecule lamelare, bidimensionale sau stratificate.* Tipic în acest sens este grafitul a cărui structură este reprezentată în figura 12 sau hidrargilitul (polimerul hidroxidului de aluminiu) redat în figura 13.

Printre compușii macromoleculari lamelari se mai pot cita cei generați de oxidul de plumb (PbO), sulfura de molibden (MoS_2), unii silicați — talcul, alumosilicați — mica, diferite argile. Cheratina, proteina fibroasă intrînd în constituția părului, lînei, unghiilor prezintă de asemenea o structură bidimensională. Sinteza organică pare să nu poată furniza compuși macromoleculari de acest tip.

Caracteristic deci structurilor stratificate este alcătuirea lor din molecule bidimensionale (nu obligator coplanare), reprezentînd de obicei schelete din nuclee condensate cu sau fără catene laterale.

În sfîrșit numeroase *macromolecule naturale* sau *sintetice* corespund înlănțuirilor atomice, ce *se dezvoltă pe cele trei direcții ale spațiului* și sînt denumite

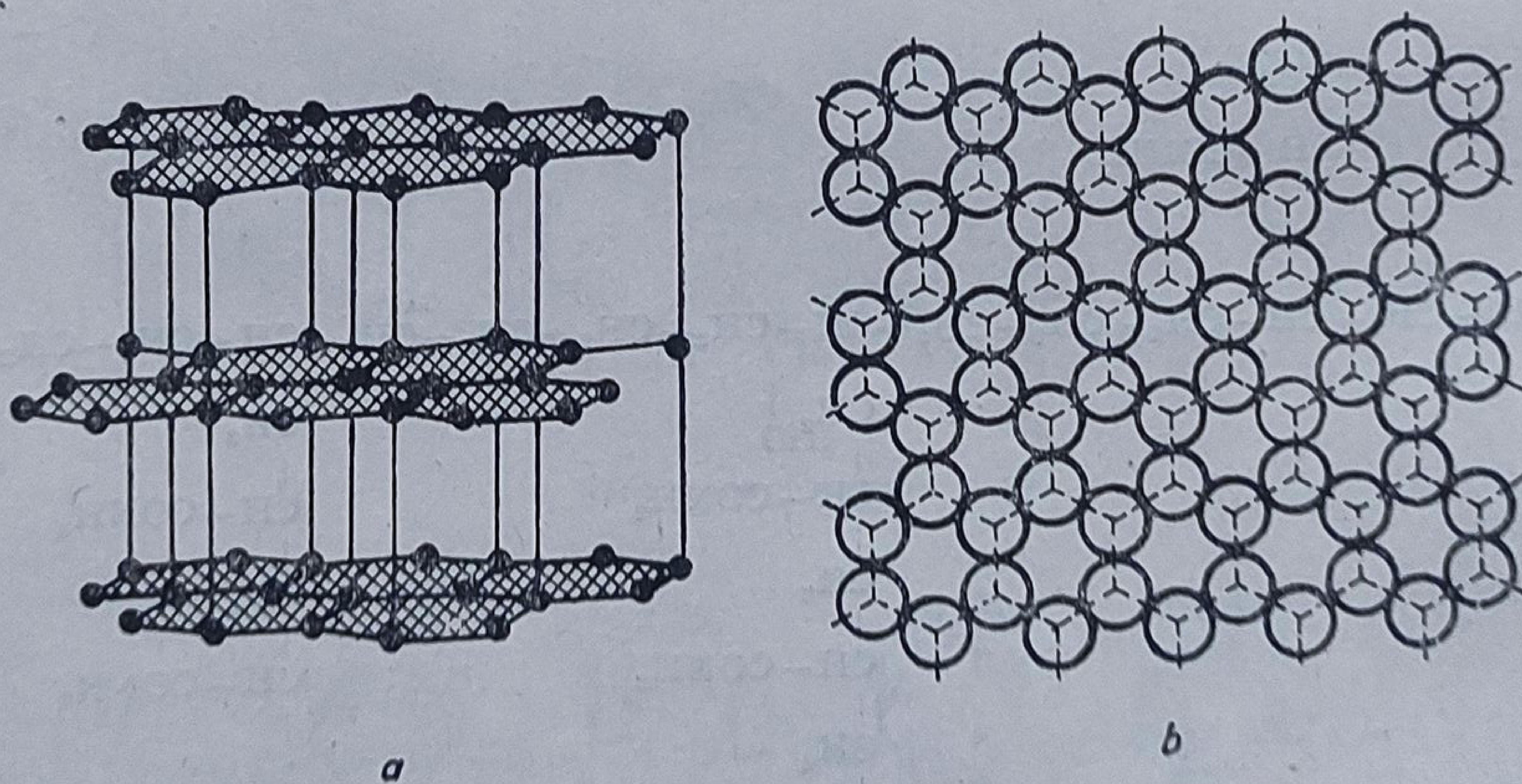


Fig. 12 Rețeaua plană a grafitului: *a* — vedere laterală; *b* — dispunerea atomilor de carbon în plan [8]

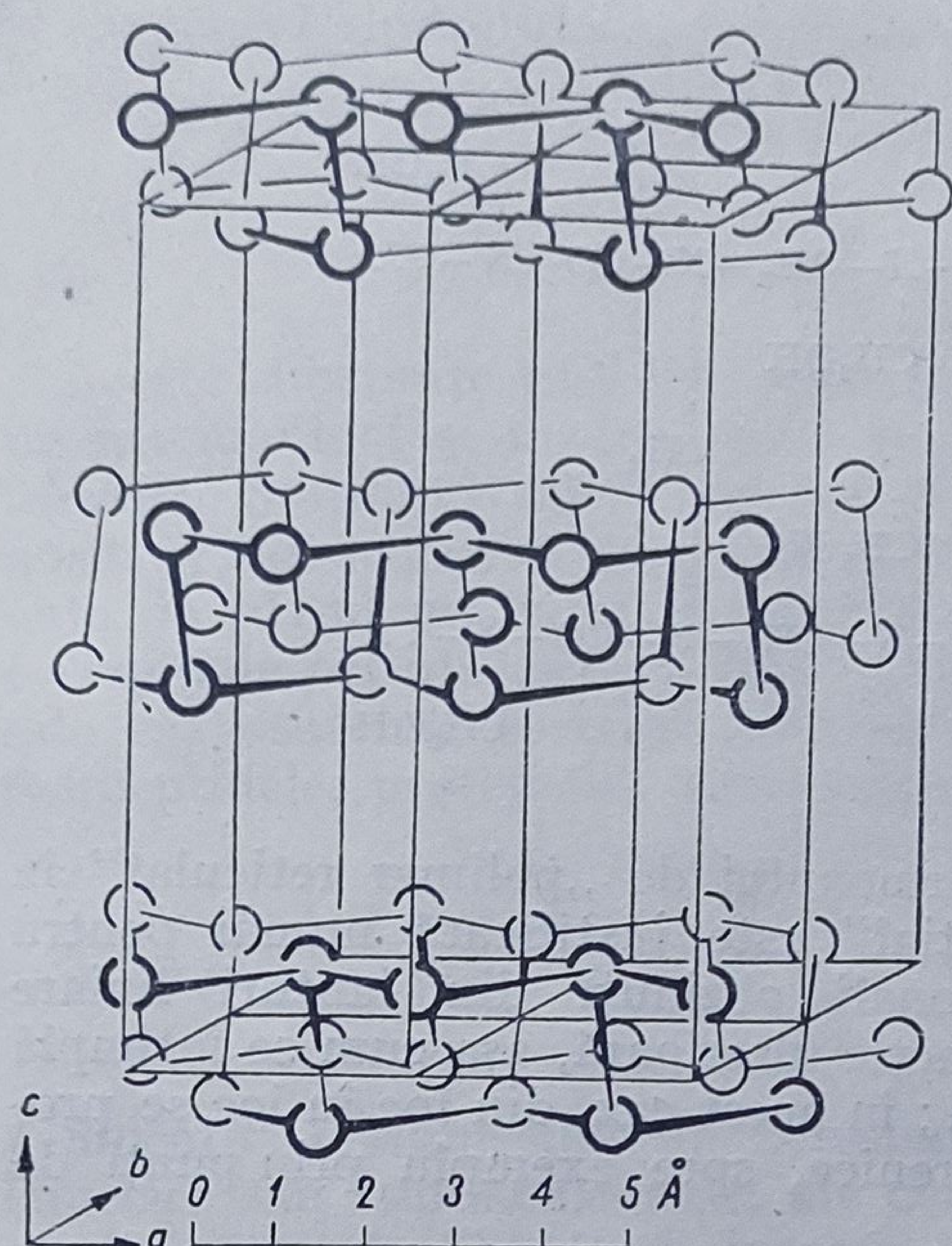


Fig. 13 Rețeaua plană a hidrargilitului (polimerul hidroxidului de aluminiu) [8]

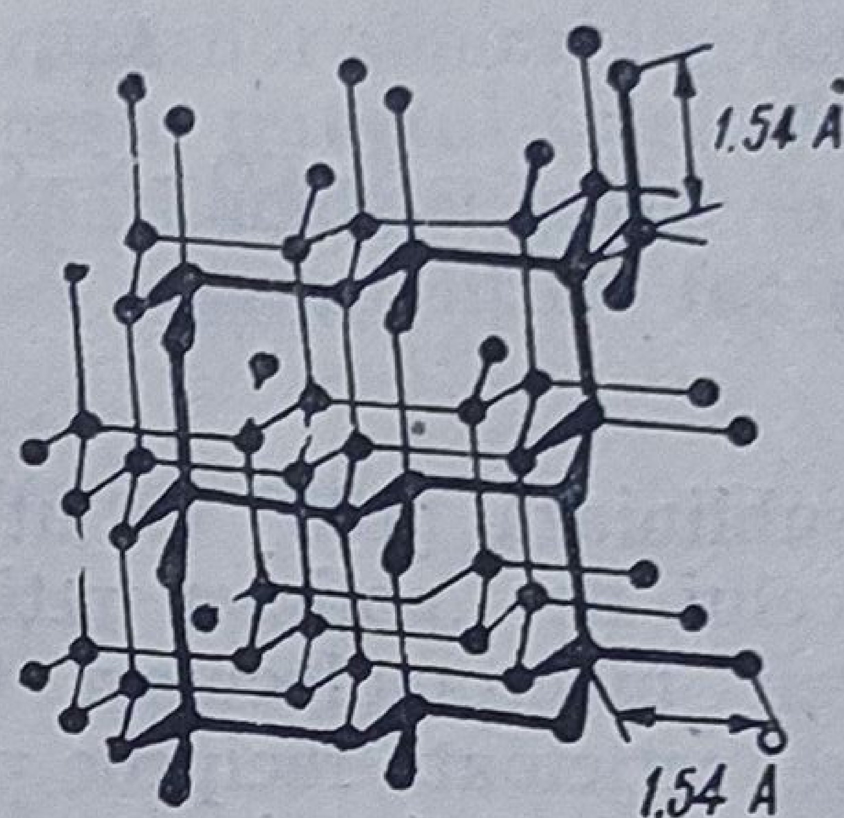
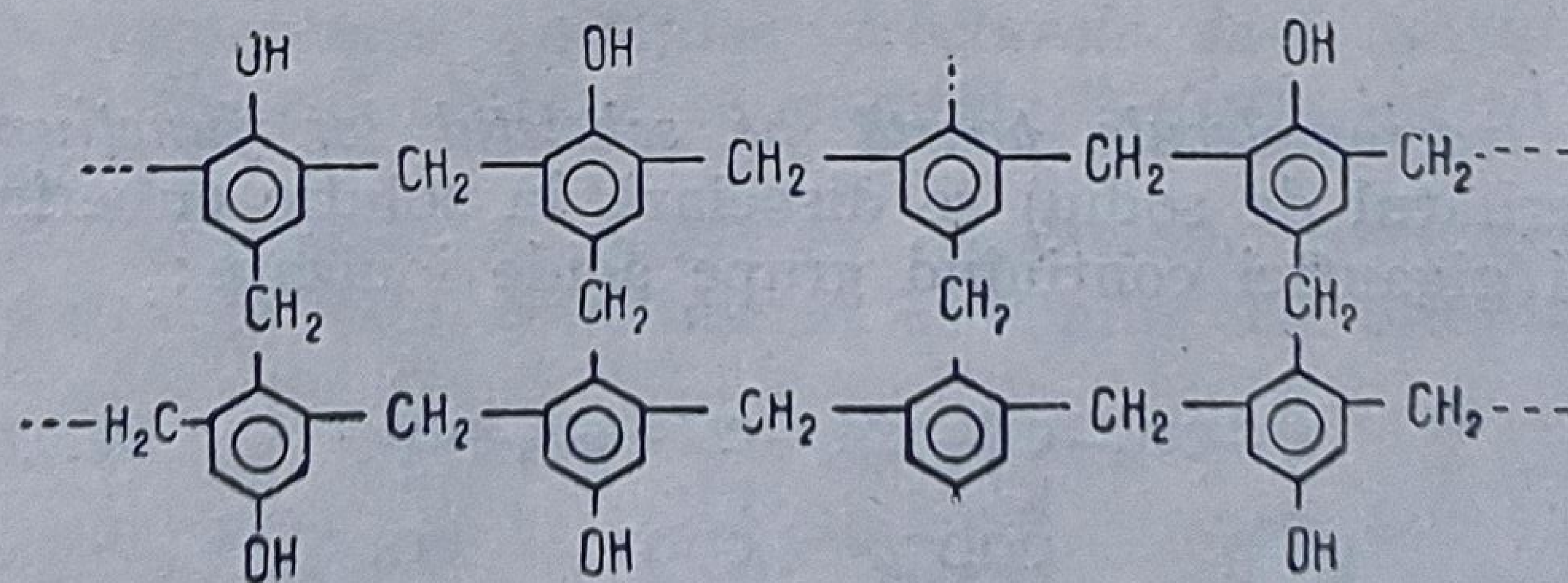


Fig. 14 Polimer reticulat spațial: dispunerea atomilor de carbon în macromolecula diamantului [8]

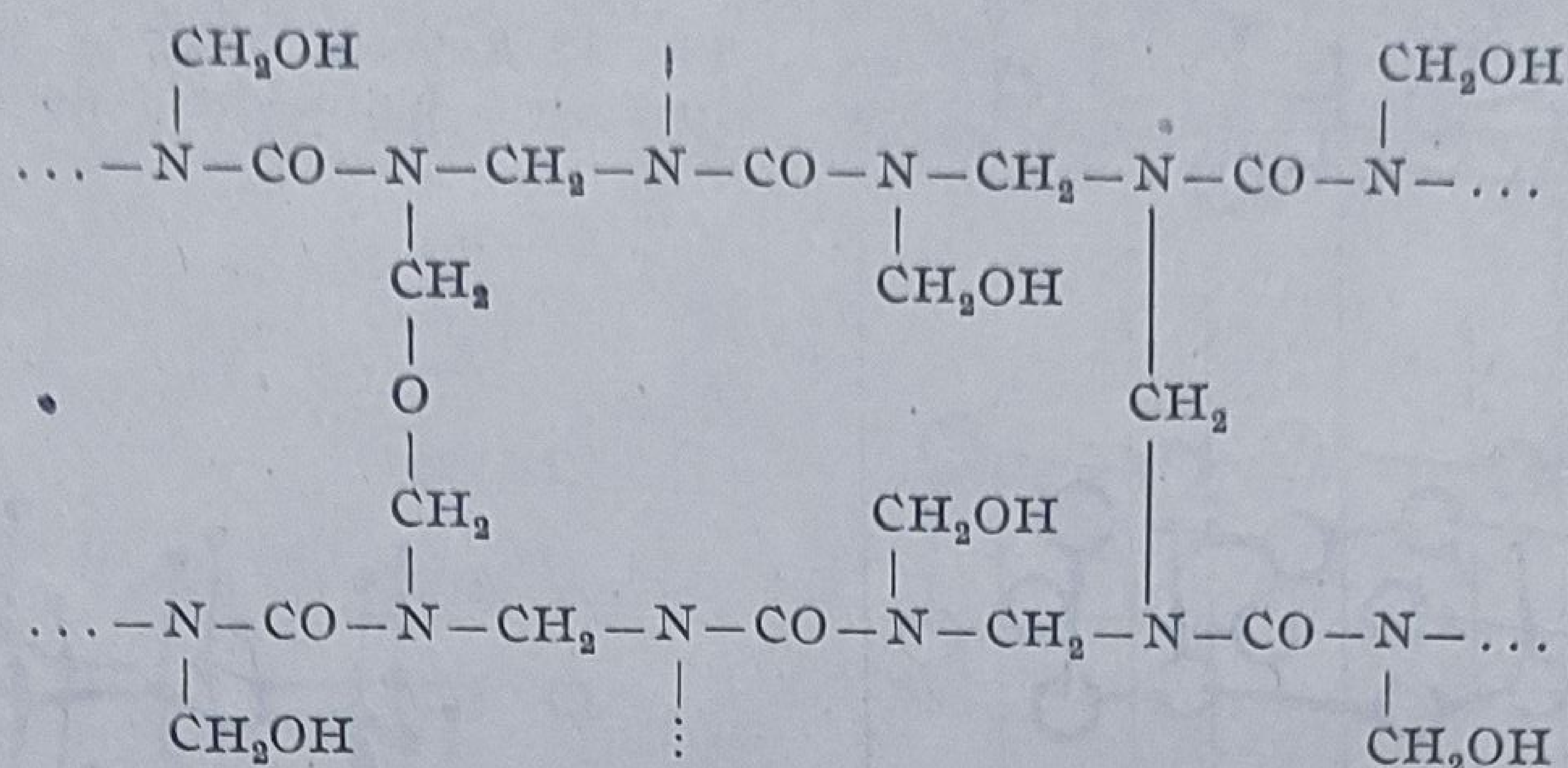
tridimensionale. Din această categorie fac parte polimerii reticulați spațial reprezentînd sisteme tridimensionale formate din nuclee condensate, fără să prezinte structuri stratificate, dar care pot conține catene laterale sau ramificații. Pentru că asemenea substanțe pot exista numai în stare solidă se definesc ca *monoagregate.* Astfel în diamant fiecare atom de carbon este legat covalent cu cei 4 vecini ai săi, care îl înconjoară tetraedric (fig. 14). Silicea $(SiO_2)_n$, carborundul $(SiC)_n$, blenda $(ZnS)_n$, etc. fac parte din aceeași categorie.

Pe de altă parte sînt cunoscuți *polimerii reticulați intramolecular ce constau din catene liniare legate între ele covalent.* Există numeroși compuși macromoleculari sintetici de acest tip, dintre care amintim: fenoplastele, obținute prin policondensarea fenolului cu aldehida formică:

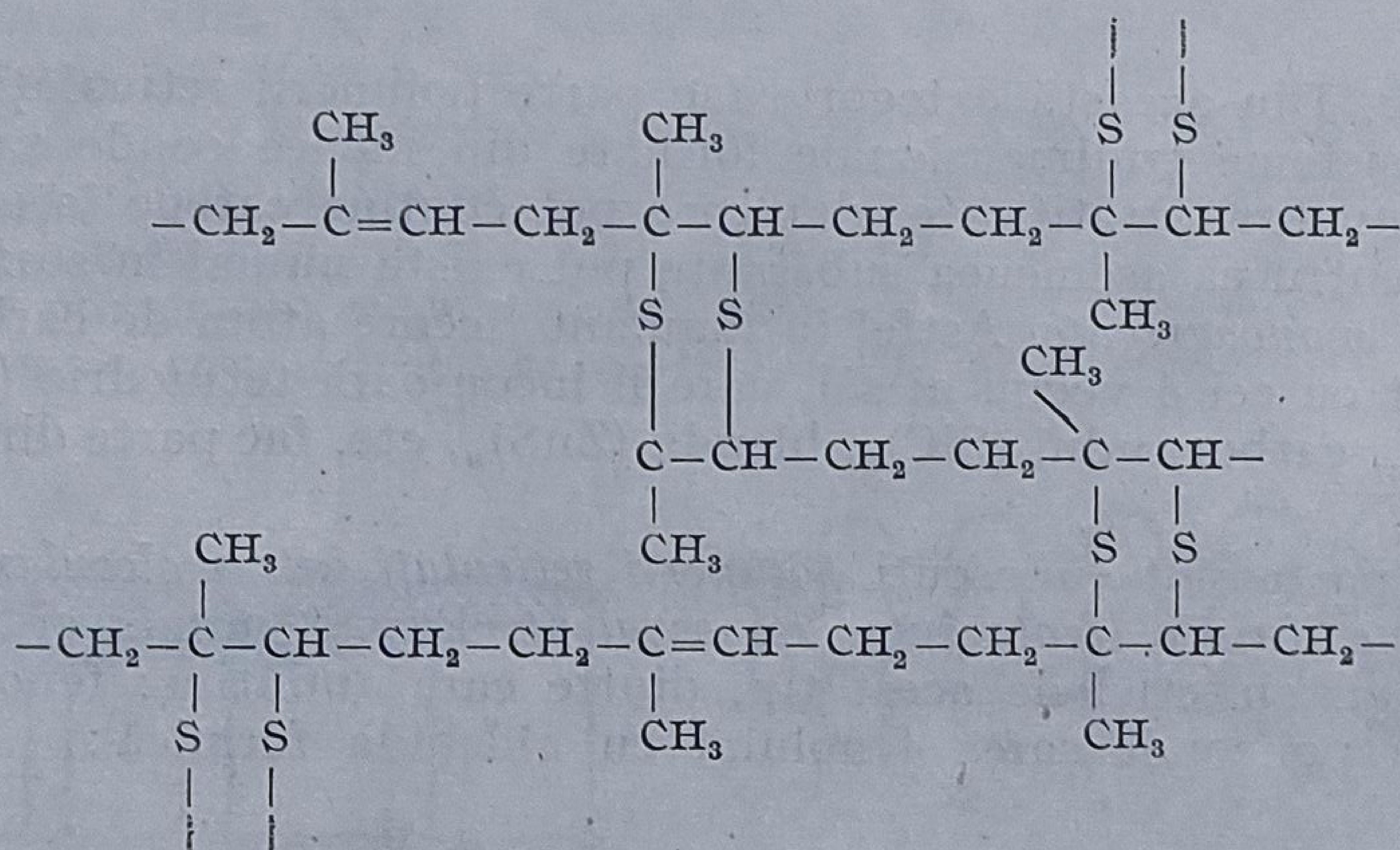


Rezit

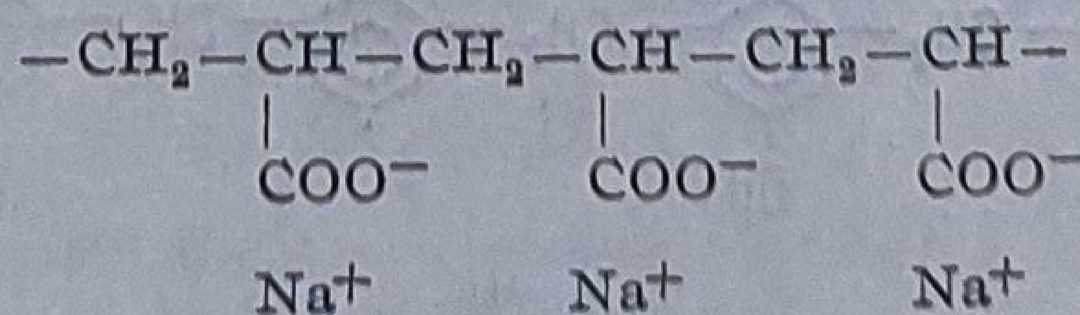
sau rășinile ureoformaldehidice :



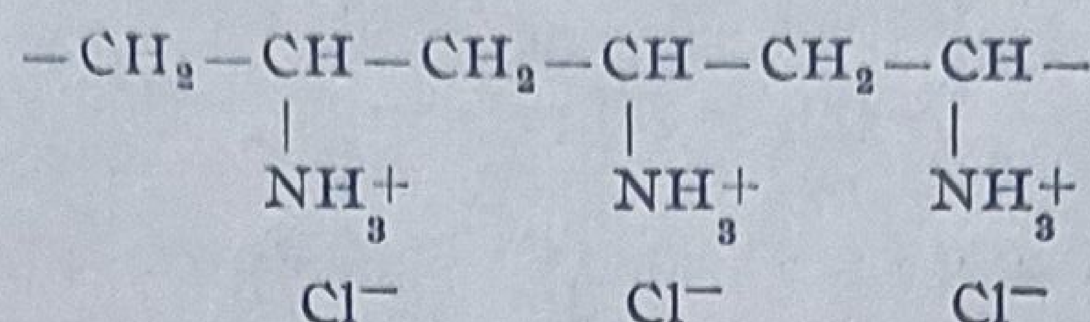
Se subliniază [105] că utilizarea termenului de ,,polimer reticulat'' în locul celui de ,,polimer reticulat spațial'' este justificată numai pentru compușii macromoleculari tridimensionali obținuți din lanțuri liniare primare, reticulate reciproc printr-o reacție ulterioară, așa cum se întîmplă de exemplu la vulcanizarea cauciucului ; în acest caz, din loc în loc se produce unirea catenelor liniare poliizoprenice, spre exemplu prin punți de sulf :



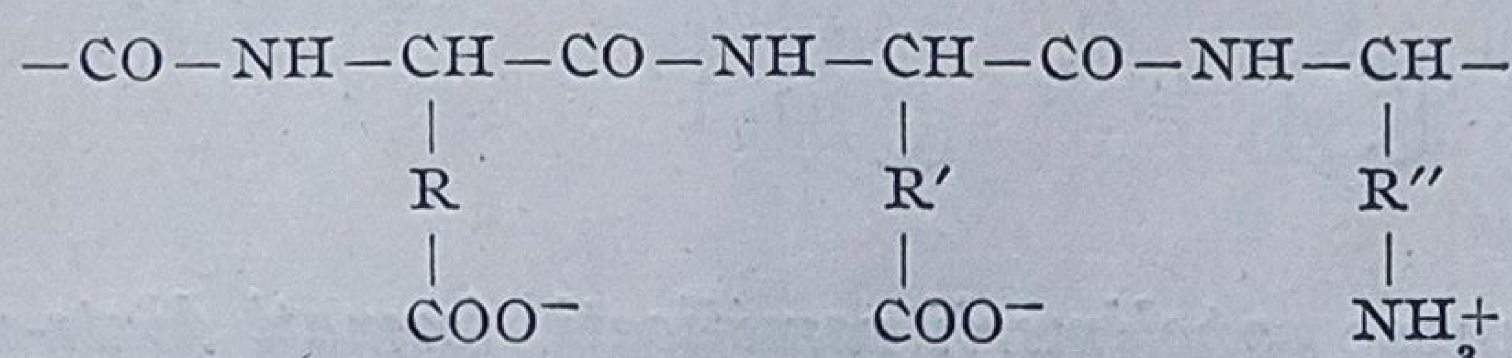
Numeroase *macromolecule poartă pe scheletul lor funcțiuni ionizabile.* Astfel, poli(acrilatul de sodiu) se disociază în soluție eliberînd cationi de Na^+ și anioni gigantici conținînd grupe acide ionizate :



Invers, clorhidratul de poli(vinilamină), dă anioni Cl^- şi un macrocation:

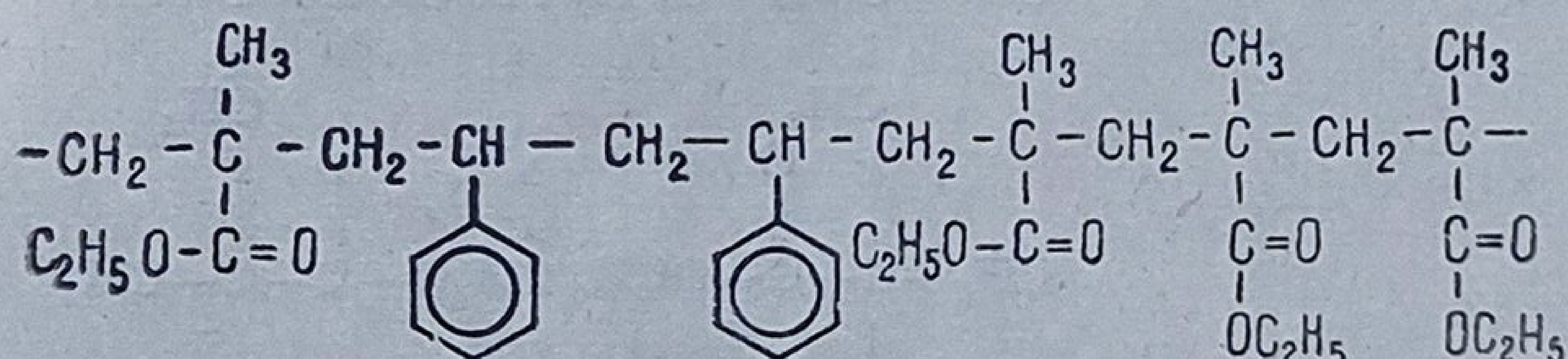


Aceste substanţe sînt cunoscute sub denumirea de polielectroliţi. Alături de macroanioni şi macrocationi se mai cunosc *macroamfoliţii sau macrosărurile*, conţinînd atît funcţiuni acide cît şi bazice. Sarcina lor globală pozitivă sau negativă este dată de numărul grupărilor ionizabile determinate de *p*H-ul mediului. În acest caz se defineşte punctul izoelectric, ce corespunde *p*H-ului pentru care numărul de grupări acide şi bazice ionizate este egal, sarcina electrică fiind nulă. Din clasa poliamfoliţilor fac parte: polipeptidele, proteinele, acizii nucleici:



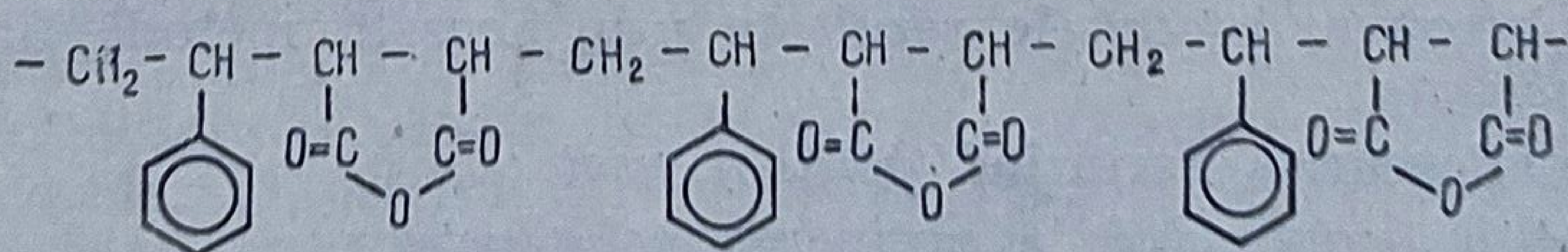
Silicaţii şi alumosilicaţii, corespund unei structuri macroionice liniare, lamelare sau tridimensionale, ale căror sarcini sînt neutralizate de cationi alcalini sau alcalinoteroşi, inseraţi în structura chimică.

După numărul tipurilor de unităţi structurale ce participă la constituirea macromoleculei, polimerii pot fi priviţi ca *unipolimeri*, cunoscuţi şi sub denumirea de *homopolimeri* şi *multipolimeri*, denumiţi frecvent prin termenul de *copolimeri*. Atunci cînd lanţul macromolecular rezultă prin unirea, a două, trei, patru tipuri de unităţi structurale polimerii obţinuţi poartă numele de *bi- tri- (ter), tetrapolimeri*. Categoria mai bine studiată şi cunoscută este cea a *bipolimerilor*, reprezentînd copolimerii obişnuiţi. Aceştia la rîndul lor pot fi liniari, ca cel rezultînd din unităţi structurale metilmetacrilice şi stirenice:

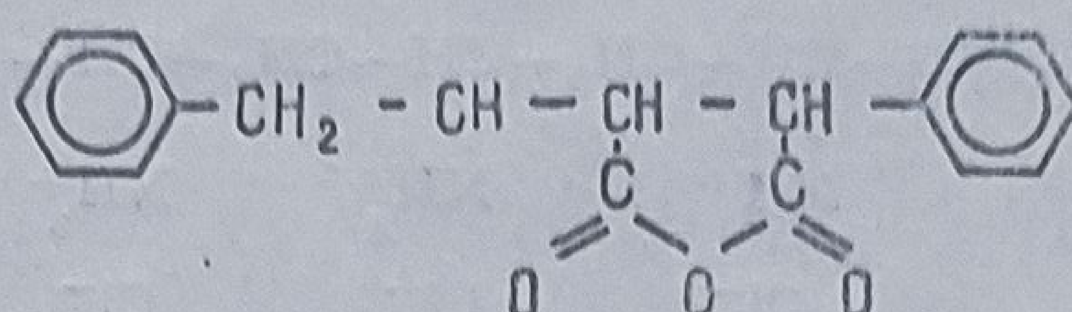


Atunci cînd *succesiunea unităţilor structurale de-a lungul lanţului nu este riguroasă, polimerul* obţinut se numeşte *statistic*, ca în cazul reprezentat mai sus.

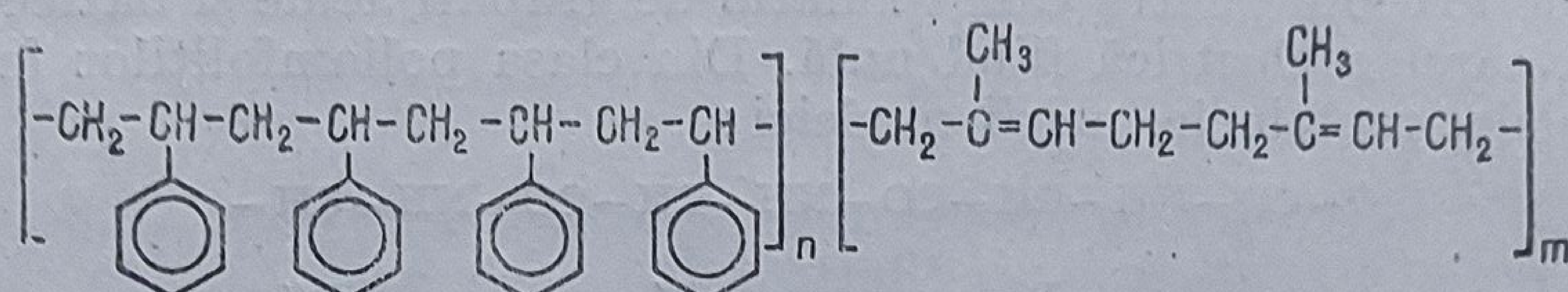
Cînd *unităţile structurale se succed cu regularitate*, rezultă un *copolimer alternat*. Un exemplu este copolimerul stirenului cu anhidrida maleică:



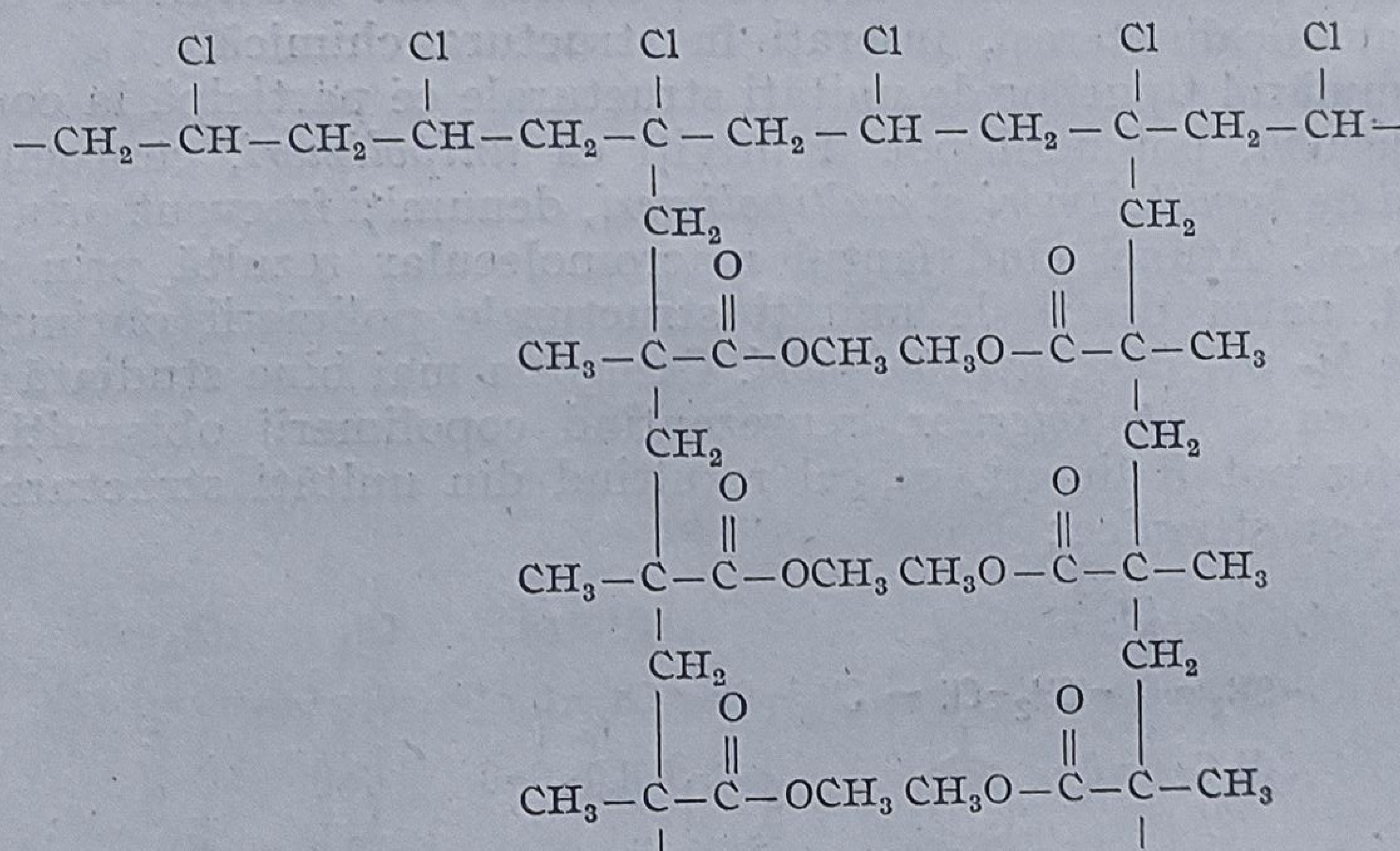
unitatea structurală caracteristică acestui copolimer este:



Alternarea riguroasă nu a unităților structurale, ci a grupurilor de unități aparținînd celor doi constituienți generează *copolimeri secvențați* sau *bloccopolimeri*; menționăm pentru a exemplifica acest tip bloccopolimerul stirenului cu izoprenul:



În sfîrșit se cunosc *copolimerii ramificați, formați dintr-un lanț principal și ramificații constituite din unități structurale diferite de ale catenei de bază:* poli(clorură de vinil) grefată cu poli(metacrilat de metil):



Luînd în competiție un număr mai mare de monomeri, posibilitățile de reacție cresc foarte mult, iar varietatea structurilor devine practic nelimitată.

Reacțiile care conduc la obținerea compușilor macromoleculari poartă denumirea de **poliereacții**. Sînt cunoscute astăzi trei tipuri de poliereacții:

— **polimerizarea,** produsele rezultate prin această metodă fiind denumite *polimerizate*;

— **policondensarea,** furnizînd *policondensate*;

— **poliadiția,** conducînd la obținerea *poliaductelor*.

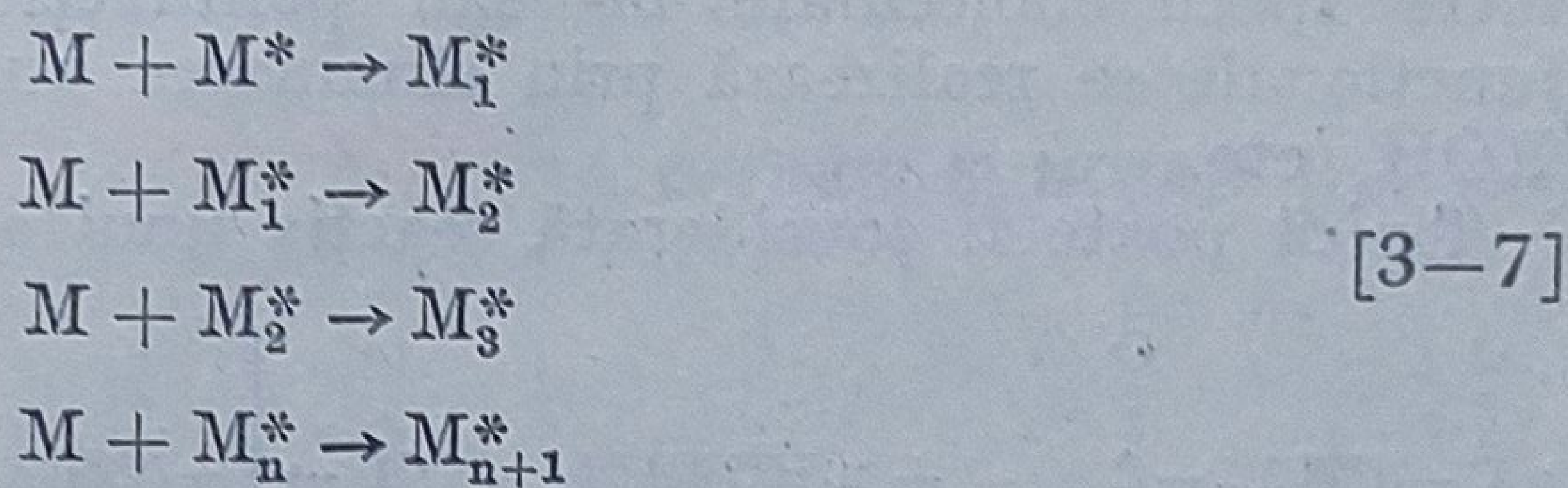
Polimerizarea, poate fi privită ca un caz particular al reacției în trepte, la care însă treptele se deosebesc în așa de mică măsură între ele, încît reprezintă de fapt etapele unui proces înlănțuit *inițierea, creșterea lanțului* (propagarea) și *întreruperea*. Ea decurge între specii moleculare identice, iar formarea polimerului nu este însoțită de eliminarea unor molecule mici.

Reacția de inițiere, conduce la apariția promotorilor, prin transformarea unei molecule de monomer, în particulă activă cu caracter radicalic sau ionic. Notînd cu M molecula de monomer, reacția de inițiere se scrie:



$$M + \cdots \rightarrow M^* \qquad [3-6]$$

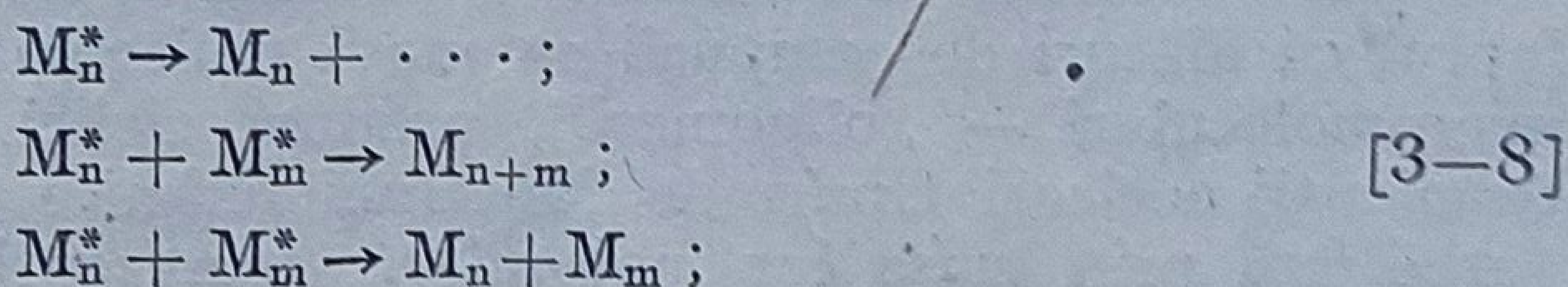
Reacția de creștere sau propagare a lanțului, consumă monomer, regenerînd simultan promotorul. Astfel un promotor apărut într-o singură reacție de inițiere, permite succesiunea unui număr uriaș de reacții de propagare:



$$\begin{aligned} M + M^* &\rightarrow M_1^* \\ M + M_1^* &\rightarrow M_2^* \\ M + M_2^* &\rightarrow M_3^* \\ M + M_n^* &\rightarrow M_{n+1}^* \end{aligned} \qquad [3-7]$$

Particularitatea reacției de propagare este de a genera promotori conținînd un mer în plus față de cel intrat în reacție. În această etapă dezvoltarea lanțului cinetic decurge simultan cu cea a lanțului molecular. Se cer deci elucidate două noi noțiuni: lanțul cinetic, reprezentînd succesiunea reacțiilor de propagare și cea de lanț molecular, — scheletul, catena principală a promotorului sau macromoleculei finite.

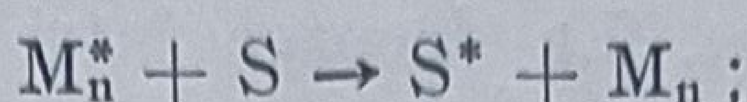
Reacția de întrerupere, oprește creșterea lanțului cinetic, împiedicînd continuarea creșterii lanțului, prin dezactivarea promotorului. Aceasta se poate realiza pe mai multe căi: adiție la alt tip de particulă, adiție la alt tip de promotor — recombinare, sau disproporționare:



$$\begin{aligned} M_n^* &\rightarrow M_n + \cdots; \\ M_n^* + M_m^* &\rightarrow M_{n+m}; \\ M_n^* + M_m^* &\rightarrow M_n + M_m; \end{aligned} \qquad [3-8]$$

Alături de aceste reacții obligatoriu prezente la orice polimerizare înlănțuită, adesea se mai poate produce și un alt tip — *transferul de lanț*. Reacția de transfer, întrerupe de obicei creșterea *lanțului material*, stabilizînd promotorul, dar poate continua lanțul cinetic prin noile particule active generate în timpul realizării sale. Dacă acestea din urmă vor fi prea stabile ea se va transforma într-o reacție de întrerupere, oprind și lanțul cinetic. Transferul de lanț se produce către particule stabile — monomer, solvent, macromolecule. Transferul către polimer poate produce centre de ramificare a catenei, dacă macromolecula stabilă primește electronul neîmpe-

recheat nu la extremitate, ci undeva de-a lungul lanțului. Diferitele reacții de transfer se pot schematiza prin:



$$M_n^* + S \rightarrow S^* + M_n ;$$



$$M_n^* + M \rightarrow M^* + M_n ; \qquad [3-9]$$



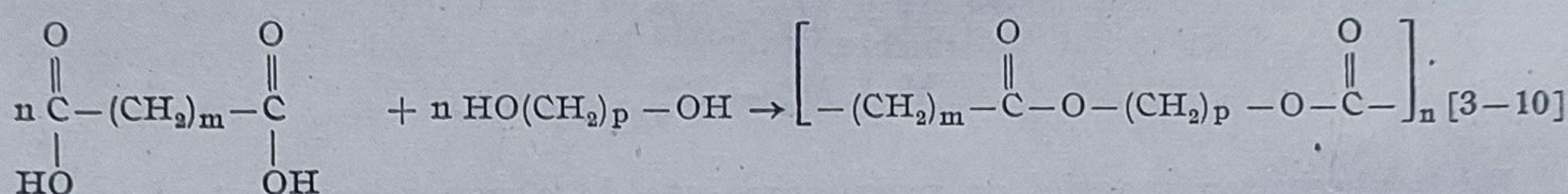
$$M_n^* + P \rightarrow P^* + M_n .$$

S,M,P— reprezintă respectiv solvent, monomer, polimer.

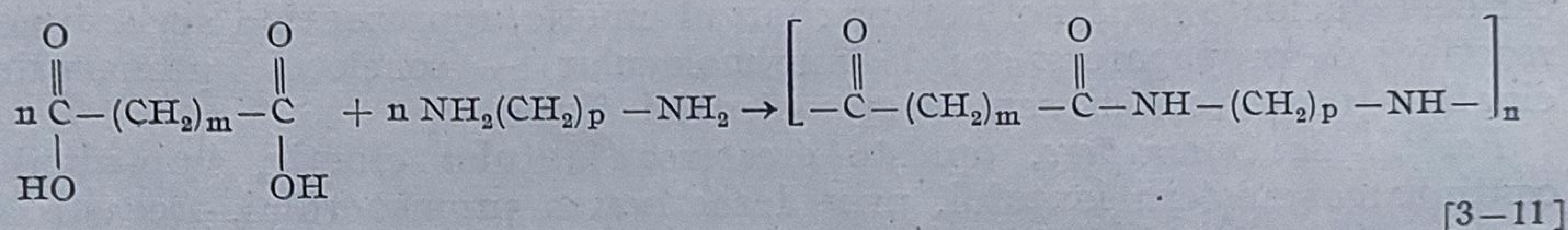
De obicei noul promotor creat, favorizează creșterea unei noi catene, care continuă pînă cînd o nouă reacție — de întrerupere sau transfer — îi pune capăt.

Policondensarea, este o reacție intermoleculară, ce decurge în trepte, între specii moleculare bi- sau polifuncționale. Interacțiunea grupelor funcționale se realizează prin eliminarea unor molecule mici: H_2O, HCl, ROH, etc.

Tipică poate fi considerată reacția unui acid dicarboxilic cu un glicol:

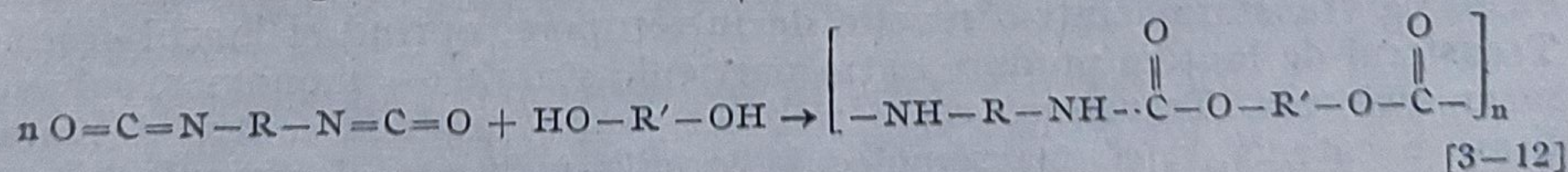


sau a unui acid dicarboxilic cu o diamină:

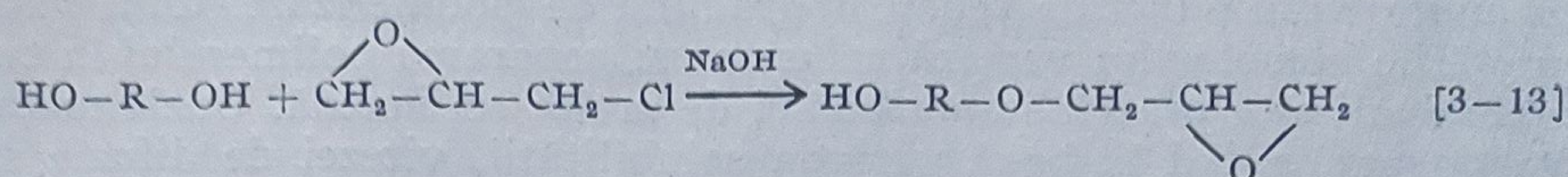


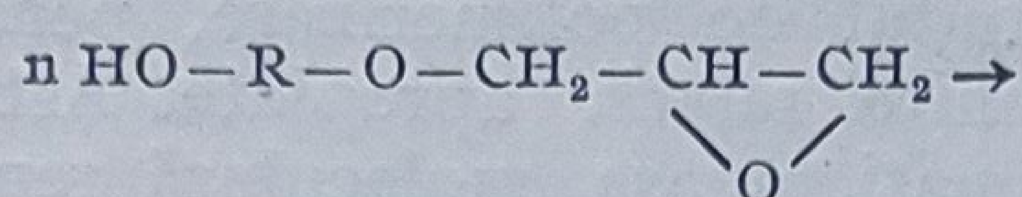
O particularitate interesantă a procesului de policondensare constă în faptul că alături de compușii cu masă moleculară mare rezultă și alții — micromoleculari — „oligomeri", produși ciclici. Oligomerii conțin drept terminații aceleași tipuri de funcțiuni chimice ca și substanțele inițiale, dar diferă prin masa lor moleculară, reprezentînd dimeri, trimeri, tetrameri, etc.

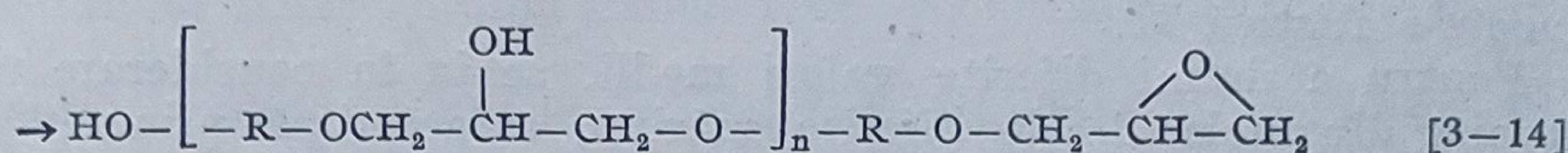
Poliadiția, este reacția favorizată, ca și în cazul policondensării de prezența unor parteneri cel puțin bifuncționali, care permite formarea compușilor macromoleculari fără eliminarea secundară a unor molecule mici. Ea poate conduce la obținerea celor mai variate clase de compuși, tipică fiind pentru sinteza poliuretanilor:



poliepoxizilor:







Polireacțiile discutate furnizează fie polimeri izo- sau homocatenari, ale căror lanțuri de bază sînt constituite din aceeași specie atomică, sau heterocatenari cînd la alcătuirea acesteia participă doi atomi neidentici.

3.4. DEFINIȚII ȘI NOTAȚII [105, 109]

Notații:

M — masa moleculară
GP — gradul de polimerizare
N — număr de moli
m — masa în g
v — volumul

Notații privind concentrația:

$w_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$ — fracție gravimetrică

$\rho_2 = \frac{v_2}{v_1 + v_2}$ — fracție volumetrică

$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ — fracție molară

$x_2^* = \frac{\overline{GP}n_2}{n_1 + \overline{GP}n_2}$ — fracție molară de bază

c = g/unitatea de volum soluție (se exprimă în cm^3, ml sau l)
c_m = moli/unitatea de volum
c_m^* = moli de bază/unitatea de volum

Masa moleculară, gradul de polimerizare, polimolecularitatea

S-a mai arătat, că spre deosebire de substanțele pure micromoleculare, compușii macromoleculari nu constau din molecule identice, caracterizate printr-o masă moleculară bine definită. Polireacțiile conduc de obicei la for-

marea unor adevărate *serii polimer-homoloage*, doar unele albumine fiind relativ unitare din punct de vedere al gradului de polimerizare. Cum însă proprietățile homologilor variază neînsemnat, separarea polimerului în termeni individuali este practic imposibilă și de multe ori inutilă. Unele metode de fracționare, avînd la bază variația solubilității, vitezei de difuzie sau de sedimentare, etc., cu gradul de polimerizare, permit fracționarea seriei polimer-homoloage în limite relativ apropiate. Astfel la compușii macromoleculari, chiar fracționați, masa moleculară reprezintă întotdeauna o medie statistică $\overline{M}$.

Pentru a defini diferite valori medii, se ia în considerare un sistem format din molecule de diferite mărimi, caracterizat prin:

M_0 — masa unității structurale;
„specia i" — totalitatea macromoleculelor cu grad de polimerizare i;
$Mi = iM_0$, masa moleculară a unei macromolecule din specia i;
Ni = numărul de macromolecule aparținînd speciei i;
$wi = NiMi = iNiM_0$ — masa speciei i.

Media numerică

Un ansamblu heterogen de macromolecule poate fi caracterizat simplu, calculînd media numerică a mărimilor sale. Astfel *gradul de polimerizare mediu numeric*, $\overline{GPn}$, poate fi definit ca *raportul dintre numărul total de unități structurale, existent în numărul total de macromolecule*:

$$\overline{GPn} = \frac{\Sigma_i \, iNi}{\Sigma_i \, Ni}. \qquad [3-15]$$

(însumarea se poate extinde la toate speciile).

Această formulă se poate scrie:

$$\overline{GPn} = \Sigma_i \, i \left(\frac{Ni}{\Sigma_1 Ni}\right), \qquad [3-16]$$

ceea ce înseamnă de fapt definirea sa, ca suma gradelor de polimerizare caracteristice tuturor speciilor prezente afectată de raportul $\frac{Ni}{\Sigma_i Ni}$ dintre numărul macromoleculelor speciei i și numărul total de macromolecule.

Înlocuind Ni prin $\frac{mi}{Mi}$, rezultă o expresie determinată de masa fiecărei specii:

$$\overline{GPn} = \frac{\Sigma_i \, mi}{\Sigma_i \frac{mi}{i}}. \qquad [3-17]$$

Asemănător se definește *masa moleculară medie numerică*:

$$\overline{Mn} = M_0 \cdot \overline{GPn} = \frac{\Sigma_i \, NiMi}{\Sigma_i \, Ni} = \Sigma_i \, Mi \left(\frac{Ni}{\Sigma_i Ni}\right), \qquad [3-18]$$

reprezentînd deci *suma maselor moleculare caracteristice diferitelor specii prezente* afectată de coeficientul $\frac{Ni}{\Sigma_i Ni}$, definit anterior.

Se observă că $\Sigma_i NiMi = \Sigma_i mi$ — reprezintă masa totală a compusului macromolecular. *Astfel masa moleculară medie numerică reprezintă raportul dintre masa totală a probei şi numărul macromoleculelor existent în ea.*

Este de subliniat că valoarea medie numerică a masei moleculare este sensibil afectată de existenţa unui număr redus de macromolecule cu masă mică.

Experimental, mediile numerice se evaluiază cu ajutorul metodelor ce permit numărarea moleculelor prezente într-o cantitate cunoscută de compus macromolecular şi anume cele avînd la bază determinarea proprietăţilor coligative: ebuliometrie, osmometrie, dozarea grupelor terminale caracteristice lanţului macromolecular.

Media gravimetrică

Gradul de polimerizare mediu gravimetric $\overline{GPn}$, se defineşte ca suma gradelor de polimerizare, aparţinînd diferitelor specii prezente, fiecare fiind afectat de raportul $\frac{mi}{\Sigma_i mi}$ — dat de raportul masei speciei şi masa totală a probei:

$$\overline{GPn} = \Sigma_i \, i\left(\frac{mi}{\Sigma_i mi}\right), \qquad [3-19]$$

care se exprimă în funcţie de numărul macromoleculelor cu care contribuie fiecare specie:

$$\overline{GPn} = \frac{\Sigma_i i^2 Ni}{\Sigma_i iNi}, \qquad [3-20]$$

iar masa moleculară gravimetrică:

$$\overline{Mw} = \Sigma_i Mi\left(\frac{mi}{\Sigma_i mi}\right); \qquad \overline{Mw} = \frac{\Sigma_i NiMi^2}{\Sigma_i NiMi}. \qquad [3-21]$$

Rezultă, cercetînd relaţiile scrise, că spre deosebire de cazul precedent, în acest caz o importanţă determinantă o au tocmai macromoleculele cu masă ridicată.

Alte medii

Diferite metode, ca cea viscozimetrică sau ultracentrifugarea permit definirea altor medii decît cele discutate.

Fie un parametru F, al unei mărimi fizice — corelat cu masa moleculară M a produsului studiat prin relaţia: $F = kM^a$. În cazul unei probe izomoleculare acest parametru asigură determinarea certă a masei moleculare; dimpotrivă atunci cînd proba constă dintr-un ansamblu de macro-

molecule heterogene, se obține o valoare medie care depinde în mod necesar de exponentul a.

În adevăr, pentru un asemenea ansamblu, contribuția i a fiecărei specii i fiind $Fi = kM^a$, parametrul total $F = \Sigma_i\, Fifi$ unde fi este frecvența cu care intervine Fi în expresia masei moleculare Mi:

$$fi = \frac{\Sigma_{j=i}\, Mj}{\Sigma_i \Sigma_{j=i}\, Mj} = \frac{Ni\, Mi}{\Sigma_i\, NiMi}, \qquad [3-22]$$

ținînd seama de expresia lui F:

$$F = \frac{\Sigma_i\, FiNiMi}{\Sigma_i\, NiMi} = k\, \frac{\Sigma_i\, NiMi^{a+1}}{\Sigma_i\, NiMi}. \qquad [3-23]$$

Pentru a defini noua medie, se consideră că față de parametrul ales, compusul macromolecular se comportă ca un ansamblu izomolecular din punct de vedere al masei, $\overline{M}exp.$, denumită *masă moleculară medie experimentală* se poate exprima deci prin:

$$\overline{F} = k\, (\overline{M}exp)^a. \qquad [3-24]$$

Identificînd cele două expresii ale lui F, rezultă:

$$\overline{M}exp = \left(\frac{\Sigma_i\, NiMi^{a+1}}{\Sigma_i\, NiMi}\right)^{\frac{1}{a}}. \qquad [3-25]$$

În cazul determinărilor viscozimetrice a este cuprins între 0,5 și 1; se vorbește în acest caz de masă moleculară „viscozimetrică".

În sfîrșit, atunci cînd în metoda de ultracentrifugare, distribuția radială a macromoleculelor se măsoară cu ajutorul indicelui de refracție, masa moleculară obținută, reprezintă o medie Z, definită prin:

$$\overline{M}z = \frac{\Sigma_i\, NiMi^3}{\Sigma_i\, Nimi^2}. \qquad [3-26]$$

Evaluarea polimolecularității

Mediile definite informează asupra polimolecularității probei studiate. În adevăr, valorile lor egale pentru compușii izomoleculari, diferă din ce în ce mai mult cu heterogenitatea polimerului; ele se dispun în același timp în ordinea:

$$\overline{M}m \leqslant (\overline{M}exp)\ a < 1 \leqslant \overline{M}p \leqslant \overline{M}_2 \qquad [3-27]$$

În sfîrșit prin compararea heterogenității moleculare a diferiților compuși, se definește un *indice de polimolecularitate* I prin *raportul maselor moleculare, gravimetrică și numerică*:

$$I = \frac{\overline{M}w}{\overline{M}n}. \qquad [3-28]$$

Acest indice ia valoarea 1 pentru un ansamblu omogen și devine supraunitar pentru sisteme polimoleculare, abaterea de la unitate fiind cu atît mai ridicată cu cît heterogenitatea este mai avansată.

Tabela 8 redă dependența indicelui de polimolecularitate de tipul polireacției.

Tabela 8

Dependența indicelui de polimolecularitate de tipul polireacției [12]

Tipul polireacției	$I = \overline{M}w/\overline{M}n$
Polimer izomolecular teoretic	1,000
Polimerizare anionică	1,01–1,05
Polimerizare radicalică, întrerupere prin recombinare	1,5
Polimerizare radicalică, întrerupere prin disproporționare	2,0
Policondensare	2–5
Polimeri vinilici obținuți cu grade mari de conversie	5–10
Polimeri obținuți cu autoaccelerare	8–30
Polimeri de coordinație ramificați	20–50

O estimare mai riguroasă a polimolecularității este posibilă calculînd media pătrată a erorilor maselor moleculare (σ), caracteristice diferitelor specii, luînd în considerare masa moleculară medie numerică.

Pentru o masă Mi eroarea este:

$$\varepsilon i = |Mi - \overline{M}n|, \qquad [3-29]$$

frecvența sa:

$$fi = \frac{Ni}{\Sigma_i Ni}. \qquad [3-30]$$

Conform condiției impuse:

$$\sigma^2 = \Sigma_i fi\, \varepsilon_i^2 = \sigma_i fi(Mi - \overline{M}n)^2, \qquad [3-31]$$

mai departe, dezvoltînd paranteza și înlocuind fi cu valoarea sa:

$$\sigma^2 = \frac{\Sigma_i NiMi^2}{\Sigma_i Ni} - 2Mn\frac{\Sigma_i NiMi}{\Sigma_i N_i} + \overline{M}^2 n, \qquad [3-32]$$

reamintind că masele moleculare medii numerice și gravimetrice se definesc respectiv prin:

$$\overline{M}n = \frac{\Sigma_i NiMi}{\Sigma_i Ni} \quad \text{și} \quad \overline{M}w = \frac{\Sigma_i NiMi^2}{\Sigma_i NiMi}, \qquad [3-33]$$

expresia precedentă devine:

$$\sigma^2 = \overline{M}n(\overline{M}w - \overline{M}n), \qquad [3-34]$$

de unde:

$$\sigma = \sqrt{\overline{M}n(\overline{M}w - \overline{M}n)}. \qquad [3-35]$$

Este de notat că în cazul unei distribuții gaussiene, funcțiunea de frecvență se exprimă prin ecuația:

$$f(Mi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma} e^{-\frac{(Mi - Mn)^2}{2\sigma^2}}, \qquad [3-36]$$

și este perfect definită cînd se cunoaște σ și $\overline{M}n$.

4
CLASIFICAREA COMPUŞILOR MACROMOLECULARI

Numeroase materiale cum ar fi lemnul, cauciucul, bumbacul, pielea, etc. au fost cunoscute şi utilizate de oameni aproape de la începutul existenţei lor. În ultimul secol, mai întîi lent şi apoi din ce în ce mai rapid acestora li s-a adăugat un număr impresionant de noi produse, mai întîi artificiale şi ulterior sintetice. Ţinînd seama că natura macromoleculară a polimerilor se cunoaşte doar de circa 50 de ani, este de la sine înţeles că *încercările iniţiale de grupare şi sistematizare* a acestor compuşi au avut un *caracter empiric* şi cum era şi firesc au pornit de la *provenienţă*.

În esenţă, acest tip de clasificare, cuprinzînd toate formele în care a apărut, rezultă din tabela 9.

Tabela 9

Împărţirea polimerilor după origine [116]

<table>
<tr><td>a</td><td colspan="6">Polimeri</td></tr>
<tr><td>b</td><td colspan="2">Substanţe naturale polimere, neînnobilate</td><td colspan="4">Materiale artificiale polimere</td></tr>
<tr><td>c</td><td>Substanţe naturale polimere neînnobilate</td><td>Substanţe naturale polimere înnobilate</td><td colspan="4">Materiale polimere sintetice</td></tr>
<tr><td>d</td><td colspan="2">Substanţe naturale polimere înobilate şi neînnobilate</td><td colspan="4">Materiale polimere sintetice</td></tr>
<tr><td>e_1</td><td>Substanţe naturale polimere neînnobilate</td><td>Substanţe naturale polimere înobilate</td><td colspan="2">Policondensate (Polimeri de condensare)</td><td colspan="2">Polimerizate (Polimeri de adiţie)</td></tr>
<tr><td>e_2</td><td>Substanţe naturale polimere neînnobilate</td><td>Substanţe naturale polimere înnobilate</td><td>Policondensate</td><td colspan="2">Poliaducte</td><td>Polimerizate</td></tr>
</table>

În coloana e_2 se redă, după noi, forma cea mai corectă, valabilă şi astăzi, cea din coloana e_1 corespunde accepţiunii engleze şi are la bază lucrările lui W. H. Carothers în sfîrşit împărţirea din *b* este cea mai veche,

astăzi cu totul necorespunzătoare. Astfel analiza a două exemple dintre cele mai cunoscute — celuloza şi cauciucul — arată că delimitarea făcută între polimerii ,,naturali'' şi ,,artificiali'' este cu totul nejustificată şi anume: celuloza transformată chimic în triacetatul de celuloză, conducînd deci la un polimer artificial, este comparabilă doar cu cauciucul clorurat, dar nu şi cu cel vulcanizat. Rezultă că este mai corect să se includă compuşii macromoleculari înnobilaţi în clasa celor naturali, cărora să li se opună polimerii sintetici.

H. Staudinger, în anul 1920 [117] într-un articol ,,Asupra polimerizării'' realizează indirect primul pas către o clasificare sistematică a polimerilor, pe care-i împarte în două categorii: produse de polimerizare (polistiren, cauciuc natural) şi ,,produse de polimerizare prin condensare'' în care include ,,aldolpolimerizatele'', reprezentînd de fapt aldolpolicondensate.

Diferenţierea polimerilor de adiţie de cei de policondensare, făcută de către W. H. Carothers în 1929 [118], constituie de fapt prima încercare de organizare sistematică a polimerilor, deşi el clasifică în principal metodele de obţinere şi mai puţin produsele.

Creşterea impresionantă a numărului de polimeri, apariţia şi punerea la punct a numeroase noi metode de sinteză, cunoaşterea tot mai amănunţită a proprietăţilor şi utilizărilor acestora, dezvoltarea schimbului de produse industriale, furnizate de acest domeniu, realizat între diferite ţări, impunea imperios sistematizarea membrilor acestei mari clase, ceea ce a avut ca rezultat creearea a numeroase sisteme mai mult sau mai puţin satisfăcătoare.

Unele *clasificări* au avut ca obiectiv ordonarea întregii clase a compuşilor macromoleculari, utilizînd drept criteriu îmbinarea a cel puţin două principii: de obicei cel al *originii cuplat fie cu structura catenei, fie cu proprietăţile fizice, cu starea moleculară a polimerului*, etc. Cele mai cunoscute împărţiri realizate pe această bază au fost în *polimeri organici* şi *anorganici* sau o altă variantă — în *organici, anorganici* şi *,,semiorganici''*, în *polimeri constituiţi din molecule liniare* (nereticulate, termoplastici) şi *polimeri constînd din reţele spaţiale* (reticulaţi, rigidizaţi, vulcanizaţi sau termoelastici), în *polimeri amorfi* şi *cristalini* (sau parţial cristalini) [116—132], etc.

Din această categorie a clasificărilor generale vom prezenta succint doar cîteva care ni se par mai semnificative.

În cartea sa ,,Die makromolekulare Chemie'', recunoscută şi astăzi ca una dintre lucrările valoroase ale domeniului H. Mark (capitolele D—H), face diferenţierea polimerilor în *catenari, reticulaţi* şi *spaţiali*, împărţirea în substanţe naturale şi de sinteză fiind lăsată deoparte, căci arată el: ,,ea nu se mai întîlneşte astăzi nici măcar în chimia organică. Noi includem de aceea cauciucul printre substanţele hidrocarbonate, înalt moleculare''.

Prezentăm mai jos sistematizarea polimerilor făcută de K. H. Meyer şi H. Mark [123]:

Capit. C — Polimeri anorganici
I — Polimeri anorganici catenari
II — Polimeri anorganici reticulari

III — Polimeri anorganici din rețele spațiale
Capit. D — Polimeri înalți hidrați de carbon și derivați
Capit. E — Polimeri eteri, esteri, sulfuri, etc.
Capit. F — Celuloză și derivați
Capit. G — Substanțe însoțitoare ale celulozei. Polizaharide vegetale și animale
Capit. H — Proteine.

Principiile de care fac uz autorii în această împărțire sînt structura chimică și starea moleculară. Se pare că prin combinarea acestor doi parametri se obțin cele mai prețioase indicații cu privire la cunoașterea unui polimer.

O altă clasificare generală a polimerilor, realizată în mod inspirat de către B. O o m [116], care reunind într-un criteriu — principiul de origine (înțelegînd prin acesta — metodele de sinteză) și un principiu bazat pe proprietăți, obține un sistem foarte bine fortificat (tabela 10). Interesantă este subîmpărțirea termoplastelor în trei grupe:

Tabela 10

Clasificarea polimerilor înalți industriali primari și derivați [116]

		Polimeri de policondensare	Polimeri de polimerizare	Polimeri naturali transformați
Molecule termoplastice liniare	Temperatura de tranziție de ordinul II coborîtă: cauciucuri	Polidimetil siloxani (3 grupe, 1 ex.)	Poliolefine Poliizobutenă (4 grupe, 9 ex.)	
	Temperatura de tranziție de ordinul II ridicată: rășini	Rășini fenolice (6 grupe, 6 ex.)	Polihaloolefine (excepție compușii vinilici) 9 grupe, 9 subgr. 26 ex.	Derivați celulozici regenerați, caucicoși (4 grupe, 2 subgr. 16 ex.)
	Cristalizare spontană: materiale ce formează fibre	Poliamide (din acizi bibazici și diamine, 2 grupe, 3 ex.)	Poliolefine (5 grupe, 5 ex.)	
Macromolecule termoreactive cu rețea spațială	Temperatura de tranziție de ordinul II ridicată: rășini	Rășini fenolice 6 grupe, 11 ex.)	Polimeri vinilici cu mai mult de o grupă vinilică în monomer (6 grupe, 7 subgr., 4 ex.)	Derivați de proteine, cauciucuri rigide (2 grupe, 2 ex.)
Macromolecule elastomere liniare, reticulate	Temperatura de tranziție de ordinul II coborîtă: cauciucuri	Vulcanizate: polidimetil-siloxani (3 grupe, 1 ex.)	Vulcanizate: polidiolefine (2 grupe, 6 ex.)	Cauciuc natural vulcanizat (1 ex.)

Tabela 11

Sistematica compuşilor macromoleculari. Nomenclatura şi clasificarea compuşilor macromoleculari [126]

Grupa	Subgrupa	Denumirea		Formula
		Ştiinţifică	Uzuală	
1	2	3	4	5
Compuşi macromoleculari carbocatenari saturaţi				
Hidrocarburi uzuale	Nesubstituite	Poli(metilene)	Polietilena	$-CH_2-CH_2-$
Halosubstanţe uzuale	Monohalogenuri substituite	Poli(cloretilene)	Poli (clorura de vinil)	$-CH(Cl)-CH_2-$
Amine uzuale	Monoamine	Poli(aminoetilene)	Poli(vinilamina)	$-CH(NH_2)-CH_2-$
Nitrili	Mononitrili	Poli(cianoetilenă)	Poli(acrilonitril)	$-CH(CN)-CH_2-$
Compuşi macromoleculari carbocatenari nesaturaţi				
Hidrocarburi	Nesubstituite	Poli(butenă 2-ilenă 1,4)	Polibutadienă	$-CH_2-CH=CH-CH-$
Halosubstituite	Monohalogenuri substituite	Poli(2 clor butenă 2, ilenă 1,4)	Policloropren	$-CH_2-C(Cl)=CH-CH_2-$
Compuşi macromoleculari carbocatenari, conţinînd nuclee aromatice şi hidroaromatice				
Hidrocarburi cu nuclee hidroaromatice, fenoli obişnuiţi	Fără grupe metilenice	Poli(ciclohexametilene)		$-CH<(CH_2)_2, (CH_2)_2>CH-$
	Cu o grupă metilenică	Poli(2 hidroxifenilene, 1,3-metil)	Răşini fenol formaldehidice	$-C_6H_3(OH)-CH_2-$
Compuşi macromoleculari heterocatenari				
Compuşi conţinînd oxigen	Eteri	Poli(hidroximetilene)	Paraform	$-O-CH_2-$
Compuşi conţinînd sulf	Polisulfuri	Poli(tetratioetilenă)	Tiocol	$-S_4-CH_2-CH_2-$

Împărțirea polimerilor în funcție de starea moleculară și natura forțelor intermoleculare [127]

	Starea moleculară			Formă fibrilară	Formă de rețea spațială
			Capacitate de prelucrare	(netensionat sau ridică tensiunea)	ridică tensiunea
			Prin încălzire se înmoaie	Întîi elastic-plastic, la temp. înalte posibil plastic	Numai elastic-plastic posibil
			Capacitatea de plastifiere	da	nu
			Comportare față de solvenți	Umflare nelimitată solubil	Umflare limitată
Forțe intermoleculare	Situația temperaturii de congelare	Cristalinitate parțială la 20°C	Polaritatea unităților structurale	Starea la 20°C. Exemplu	Starea la 20°C. Exemplu
Mici (polimeri plastici)	Sub 20°C	Nu	Mică	1) Grupă Plastic-elastic. poliizobutilen poliizopren	2) Grupă Plastic-elastic: cauciuc plastifiat
Mari (polimeri rigizi)	Peste 30°C	Posibil	Mică dacă este parțial cristalin; contrar este mare	3) Grupă (Plastic-elastic pînă la rigid-elastic): polietilen, poli(clorură de vinil), poliamide	4) Grupă Rigid elastic: rășini fenolice și cauciuc rigid

— *asemănătoare cauciucului plastifiat* (amorfe, domeniu de congelare coborît) ;
— *răşinoase* (amorfe, domeniu de congelare ridicat) ;
— *ce pot forma fibre* (parţial cristaline),
care permite delimitarea termoplastelor amorfe de cele parţial cristaline. În casificarea sa, O o m reprezintă pe ordonată doi parametri — unul fundamental, starea moleculară a polimerilor şi un altul derivat, o proprietate a acestora şi anume rigiditatea. Aceşti parametri permit încadrarea tuturor polimerilor într-o anumită clasă. Abscisa este împărţită între policondensate, polimerizate şi substanţe transformate. Polimerizatele şi policondensatele alcătuiesc marea categorie a polimerilor sintetici, existînd alături de cei artificiali, însă compuşii naturali sînt excluşi din această clasificare. Cauciucul natural este privit în clasificarea lui B. O o m ca un material natural transformat.

Totuşi clasificarea sa, perfecţionată în sensul menţionat ar putea constitui cea mai bună schemă pentru un sistem general de clasificare a polimerilor.

În 1953, după cercetarea a 15 sisteme mai vechi V. V. K o r ş a k prezintă o propunere proprie, care permite o trecere în revistă generală a polimerilor, încercînd în acelaşi timp introducerea nomenclaturii raţionale. Criteriul ce stă la baza divizării compuşilor macromoleculari în clasificarea lui V. V. K o r-ş a k este *natura atomilor ce constituie lanţul*. Sistemul oferă o bună vedere de ansamblu, utilizează numai parametri fundamentali şi atinge un grad mare de naturaleţe. El se poate urmări în tabela 11.

O. L e u c h s, într-o lucrare de amploare, publicată în trei etape, denumită „ Die hochpolymeren Werkstoffe", intenţionează o privire de ansamblu asupra polimerilor cunoscuţi. În prima parte referitoare la „proprietăţile moleculei şi proprietăţile substanţei" delimitează domeniul şi defineşte *parametrii* utilizaţi în sistematizare : unul *fundamental — starea moleculară* şi un altul *derivat* din acesta — *forţele intermoleculare*. Rezultatele obţinute se pot urmări în tabela 12. Realizează o împărţire a domeniului general în patru părţi, putînd fi exemplificate prin cele mai reprezentative grupe de polimeri — cauciuc, cauciuc plastifiat, nylon şi răşini fenolformaldehidice. Împărţirea este simplă, este clară, dar nu răspunde celor mai înalte exigenţe [127].

Partea a doua a lucrării lui, conţine o clasificare generală, însoţită de un indicator alfabetic cu privire la denumirile chimice şi comerciale ale compuşilor macromoleculari, după cum urmează [128] :

1. Grupa poliene
1.1. Grupa polimonoene
1.1.1. Grupa polivinil
1.1.1.1. Polietilenă
1.1.1.2. Polipropilenă, etc.
1.1.3. Grupa polifluorcarburi
1.2. Grupa polidiene
1.2.1. Polibutadienă, etc.
2. Grupa polietin
2.1. Polidioli
2.2. Polizaharide

3. Grupa poliesteri
3.1. Poliesteri saturați
3.2. Poliesteri nesaturați
4. Grupa poliamide
5. Grupa rășini aldehidice
6. Materiale polimere organice obișnuite
7. Materiale polimere semiorganice
8. Materiale polimere anorganice

Sînt cuprinși aproximativ 100 de polimeri.
Exemplu de discutare a fiecărui polimer

Nr. crt.	Unități de bază micromo-leculare	Tipul de polimeri-zare	Termo-plastic	Formula chimică (Simbolul grupei sau unitatea structurală)	Agentul de reticulare	Termo-elastic	Denumirea comercială
1.2.2.	cis-izo-pren	A	Cauciuc materie primă	H_3C H / C=C / $-H_2C$ CH_2-	S	Cauciuc natural vulcani-zat	Cauciuc vulcanizat (Gummi)

Recent, plecînd de la două modele de clasificare a copolimerilor, discutate în literatura de specialitate de către J. T e c h e l [134] și G. C. K o l e ș n i k o v [135] s-a preconizat, prin combinarea și generalizarea lor, un sistem avînd drept *criteriu*, pe de o parte *numărul de monomeri* participînd la construirea lanțului macromolecular și pe de altă parte, *structura catenară obținută*. Sistemul este codificat, cîte o cifră desemnînd cei doi parametri amintiți (prima — redă numărul monomerului, cea de a doua — structura lanțului macromolecular):

1 — dintr-un monomer: *polimer homocatenar, unipolimer*
2 — din doi monomeri: *polimeri heterocatenari, bipolimer*
3 — din trei monomeri: *polimeri heterocatenari, terpolimer*
4 — din patru monomeri: *tetrapolimer*
5 — din cinci monomeri: *pentapolimer*
6 — din șase monomeri: *hexapolimer*
— 1 *polimer singular* (dintr-un monomer)
— 2 *copolimer alternat*
— 3 *copolimer statistic*
— 4 *bloccopolimer*
— 5 *copolimer grefat*

Dacă se impune caracterizarea mai amănunțită a termenilor incluși în clasificare, de exemplu indicații cu privire la natura catenelor principale și secundare, etc, se pot introduce noi cifre de cod.

Se apreciază că acest tip de sistem, cu totul general, cuprinzînd polimeri și copolimeri, avînd drept criteriu numărul de monomeri, prezintă o bază

de clasificare mult mai sigură, decît altele întemeiate pe natura unităţii structurale — cu totul discutabilă la copolimerii statistici, sau starea moleculară, greu de stabilit la polimerii ramificaţi.

Credem că această clasificare este interesantă şi s-ar impune prin simplitatea şi caracterul său general, dar este susceptilibă de discuţii, schimbînd după părerea noastră conţinutul termenului heterocatenar, care în accepţiunea actuală redă existenţa de-a lungul unui lanţ macromolecular a cel puţin doi atomi diferiţi, iar în sensul acordat în cadrul acestei clasificări exprimă existenţa în catenă a cel puţin doi monomeri indiferent dacă aceştia conţin sau nu un heteroatom şi de asemenea al termenului de copolimer, fiind incluse în această categorie şi produsele de policondensare.

În afară de sistemele de clasificare generale, deja discutate, alte numeroase încercări au avut ca scop *sistematizări parţiale*, referindu-se fie la domeniul *polimerilor sintetici*, fie la *grupe mai mici de polimeri*: poliamide, cauciucuri, etc. Altele şi-au propus *clasificarea copolimerilor*, a *copolimerilor bloc şi grefaţi* etc. [123, 133—143]. Se pot da numeroase exemple, dar ne vom referi şi în acest caz doar la cîteva mai sugestive.

Astfel A. L. Trumbull şi A. W. Sloan prezintă un interesant sistem de clasificare a polimerilor sintetici, modern, mai ales pentru etapa în care a fost conceput, la baza împărţirii stînd *natura atomilor catenari*. Deşi se referă la un domeniu parţial, clasificarea poate fi uşor extinsă la toţi polimerii [140]:

Polimeri sintetici

I Anorganici
II Organici
(A) Polimeri saturaţi, conţinînd doar atomi de carbon în macromoleculă
(a) hidrocarburi
(b) hidrocarburi substituite
(1) conţinînd halogen (obţinute din halogenuri vinilice)
(2) conţinînd grupări acide, esterice, nitrilice, etc.
(3) copolimeri din 1,2
(B) Polimeri nesaturaţi, conţinînd doar atomi de carbon în macromoleculă
(a) hidrocarburi (polimeri ai butadienei şi ai homologilor ai monomerilor conţinînd mai mult decît o legătură dublă).
(b) copolimeri ai butadienei şi homologilor
(c) polimerii butadienei şi ai homologilor conţinînd halogeni
(d) polimeri ai butadienei şi homologilor cu grupări acide, esterice, nitrilice
(e) derivaţi ai butadienei şi homologilor cu grupări acide esterice, nitrilice
(f) tioplaste
(C) Polimeri care conţin în lanţ O, N, C şi chiar sulf
(a) polimeri amidici (poliamide)
(b) polimeri esterici (poliesteri)
(1) esteri alifatici
(2) răşini alchidice
(D) Derivaţi celulozici
(E) Derivaţi ai ureei
(F) Produsele de reacţie ale derivaţilor fenolici cu aldehidele
(G) Derivaţi ai cauciucului natural
(a) termoprene
(b) produse de reacţie obţinute sub acţiunea clorurii stanice, de aluminiu, etc.
(c) produsele de reacţie cu acizii halogenaţi
(d) produsele de reacţie cu halogenii

Considerăm de asemenea utilă și discutarea principială a clasificării copolimerilor. Acest domeniu este actualmente în plin progres și ca atare în plină etapă de prelucrare a noțiunilor cu care lucrează. Se cunosc în prezent cîteva propuneri de sistematizare a acestei grupe. Astfel Y. Techel [134], într-un articol ,,Asupra copolimerizării grefate'' distinge patru clase importante, referindu-se însă doar la bipolimeri.

I Copolimeri ordonați sau regulați:

— ABABABABABABABABABABA —

II Copolimeri dezordonați sau statistici:

— ABBBAABAAAABBBAABAAAA —

III Bloccopolimeri

— AAAAAABBBBBBBAAABBBBBAAA —

IV Copolimeri grefați

```
   —BBB—        —BBBBB—    —BB—
     |             |         |
— AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA—
        |                    |
      —BBBB—              —BBBBB—
```

J. Techel tratează drept copolimeri și compușii macromoleculari de policondensare, rezultați prin interacțiunea acizilor bibazici cu alcoolii (diolii), denumindu-i copolimeri de tip I, iar restul copolimerilor (ex. stiren cu butadienă) sînt reuniți sub numele de copolimeri de tip II. Se sugerează astfel o *împărțire generală a polimerilor în funcție de numărul monomerilor participanți la alcătuirea catenei, fără a ține seama de tipul reacției care-i generează*.

Considerăm că identificarea polimerilor de policondensare cu copolimerii implică încă serioase discuții.

Alte clasificări cunoscute [135, 144] se referă la o grupă restrînsă de copolimeri, la un ,,domeniu parțial'' al acestei clase și anume la cei *grefați*. G. C. Koleșnikov, în 1961 prezintă următoarea clasificare pornind *de la natura chimică a catenei* (*homo* — sau *heterocatenară*) și *gradul de cristalinitate al copolimerilor* (se notează prin H, catena principală și prin S cea laterală):

I. Polimeri homocatenari grefați (H = homocatenă; S = homocatenă)
II. Polimeri homo-heterocatenari grefați (H = homocatenă; S = heterocatenă).
III. Polimeri heterocatenari grefați (H = heterocatenă; S = heterocatenă).
IV. Polimeri heterohomocatenari grefați (H = heterocatenă; S = homocatenă).

În funcție de gradul de cristalinitate:

A. Copolimeri grefați amorfi (H = amorf; S = amorf)
B. Copolimeri grefați amorf-cristalini (H = amorf; S = cristalin)
C. Copolimeri grefați cristalini (H = cristalin; S = cristalin)
D. Copolimeri grefați cristalin-amorfi (H = cristalin; S = amorf).

Exemple :

(1) H=polistiren izotactic ; S=polistiren amorf, tip I D, copolimer grefat homocatenar, cristalin-amorf.

(2) H=poli(metacrilat de metil) ; S=poliester cristalin ; tip II B, copolimer grefat, homo-heterocatenar, amorf-cristalin.

(3) H=poliamidă cristalină ; S=polistiren ; tip IV D, copolimer grefat, heterohomocatenar, cristalin-amorf.

Alături de tipurile şi exemplificările discutate, referitoare la domeniul general şi domenii parţiale, impuse în special de scopuri ştiinţifice, s-au mai creiat şi numeroase alte clasificări dintre care cele mai reprezentative sînt cele pentru domeniile de utilitate, de prescurtare, codificate, bazate pe arborele genealogic, reclamate mai ales de industrie, comerţ, centre de statistică, de prelucrare, de livrare, bazate pe proprietăţi, pe valoarea de garanţie, indispensabile unităţilor producătoare, prelucrătoare, comerţului, etc. [116]. Asupra acestora nu insistăm deoarece se plasează în afara sferei acestei lucrări.

Cercetînd literatura de specialitate, se întîlnesc extrem de numeroase tipuri de sisteme de clasificare, cerute de diverse obiective, necesităţi, titulari, care prin multitudinea lor ajută aproape în aceeaşi măsură la organizarea şi dezorganizarea acestui domeniu, amplu şi în plină dezvoltare. Fiecare clasificare aminteşte de o nouă posibilitate de ordonare, de un nou criteriu, creind uneori ideia imposibilităţii alcătuirii unei sistematici, unitare, general valabile pentru domeniul chimiei compuşilor macromoleculari.

Problema clasificării polimerilor este veche, destul de complicată şi în acelaşi timp, pentru facilitarea schimbului de cunoştinţe şi produse între ţări, importantă. Eforturile în realizarea unui sistem unitar, cuprinzător, general valabil, de clasificare a compuşilor macromoleculari sînt numeroase şi se concentrează astăzi organizat, la unele organisme internaţionale. Astfel în cadrul Uniunii Internaţionale de Chimie pură şi aplicată (IUPAC), comisia din partea ,,secţiei pentru materiale plastice şi polimeri înalţi'' a primit sarcina culegerii, cercetării, analizei critice a tuturor materialelor existente privind această problemă şi formulării unor recomandări pentru alcătuirea unui sistem de clasificare internaţional [116].

Rezumînd concluziile acestei comisii, rezultă că sistematica polimerilor, trebuie să rezolve două obiective de bază, indisolubil legate — unul primar — clasificarea şi al doilea secundar — denumirea compuşilor macromoleculari.

Pentru realizarea primului obiectiv este necesară alegerea unui criteriu, care aplicat, să genereze un sistem de clasificare natural, permiţînd, deducerea proprietăţilor unui termen al seriei din poziţia sa relativă cu alţii învecinaţi, aşa cum acest lucru este posibil pentru elementele cuprinse în tabela lui Mendeleev. Spre a realiza aceasta este necesar să se alcătuiască *clasificarea pornind de la parametrii ce derivă direct din constituţia chimică a substanţei — numărul monomerilor, natura atomilor din catenă, natura unităţii structurale, starea moleculară, masa moleculară, distribuţia maselor moleculare, izomeria,* etc.

Se prevede că în cazul sistematizării polimerilor nu va fi posibilă niciodată o clasificare generală, atît de naturală ca cea obţinută prin alcătuirea sis-

temului periodic, al lui Mendeleev întrucît structura atomului este determinată doar de doi parametri fundamentali (numărul de ordine, care redă numărul de electroni şi numărul orbitelor electronice) ; în afară de aceasta numărul elementelor este relativ mic. Polimerii dimpotrivă prezintă cel puţin 6 parametri fundamentali şi sînt incomparabil mai numeroşi.

S-a constatat de asemenea că problema sistematizării polimerilor nu este rezolvabilă în sensul integrării lor într-o singură clasificare, satisfăcătoare din toate puctele de vedere, ci sistematica acestui domeniu trebuie să cuprindă o sumă de sisteme răspunzînd mai multor scopuri şi necesităţi şi anume ;

— un sistem de clasificare general, care să cuprindă toţi polimerii ;

— un sistem de prescurtare pentru polimeri (care s-a alcătuit, şi lista abreviaţiunilor recomandate se află deja publicată [145]) ;

— un sistem bazat pe arborele genealogic, pentru polimerii sintetici :

— un sistem codificat ;

— un sistem bazat pe proprietăţi şi valoarea de garanţie, pentru diferite domenii de utilitate.

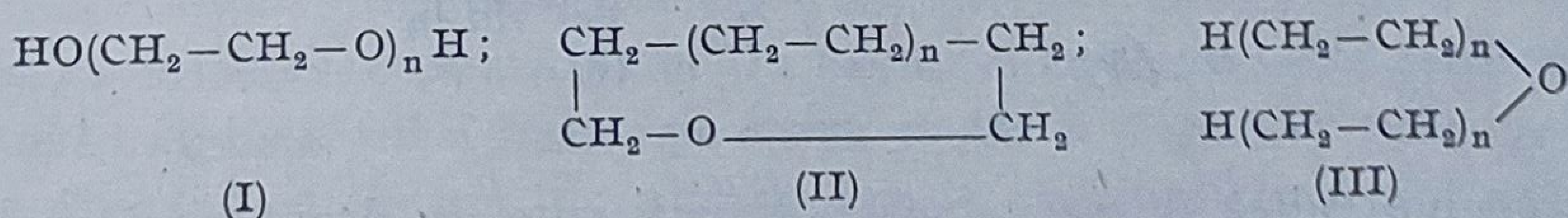
Cel de al doilea obiectiv, al sistematicii polimerilor, calificat ,,secundar'' se referă la reglementarea lingvistică a denumirii polimerilor, constituind problema nomenclaturii.

5
NOMENCLATURA COMPUŞILOR MACROMOLECULARI

Nu există încă o propunere universal acceptată de denumire a compuşilor macromoleculari. Cel mai frecvent sistem utilizat este cel recomandat de ,,Chemical Abstracts'' care indică următoarele reguli plecînd de la raportul prezentat în cadrul IUPAC în anul 1952 [146].

Homopolimerii se denumesc prin alipirea prefixului ,,poli'' numelui monomerului ca: polistiren, polibutadienă, polietilenă. Pentru monomerii avînd nume compuse din două cuvinte — metacrilat de metil, sau acetat de vinil, — denumirea polimerului se realizează ca în cazul precedent, cu deosebirea că cele două cuvinte definind monomerul se introduc în pranteză: poli(metacrilat de metil), poli(acetat de vinil). Pentru desemnarea copolimerilor se introduce particula co: (polibutadienă — co-stiren), poli(clorură de vinil — co-acetat de vinil), dacă e vorba de cei statistici, alt: poli (etilenă-alt-monoxid de carbon), alternaţi, g sau b respectiv pentru copolimerii grefaţi şi bloc: poli(etilenă-g-acrilonitril) sau poli(butadienă-co-stiren-g-stiren-co-butadienă) respectiv poli(stiren-b-metacrilat de metil) sau poli(metacrilat de metil-b-stiren).

Utilizarea parantezelor, în cazurile amintite este absolut obligatorie, căci contrar, mai ales la unele denumiri mai complicate apare posibilitatea confuziilor. Dacă se dă de exemplu unui polimer denumirea de ,,policlorstiren'' nu rezultă dacă acesta reprezintă un polistiren clorurat sau un polimer al monoclorstirenului. Deci se impune o atenţie deosebită la exprimarea denumirii monomerului şi utilizarea parantezelor. Astfel, numele de poli (4 clorstiren) ar defini cu precizie unul dintre polimerii menţionaţi mai sus. Pentru cazul substanţei definite prin termenul de poli(etilenoxid) (I) aceeaşi denumire utilizată fără paranteze poate corespunde la fel de bine încă altor două substanţe — unui macrociclu (II) sau unui eter (II):



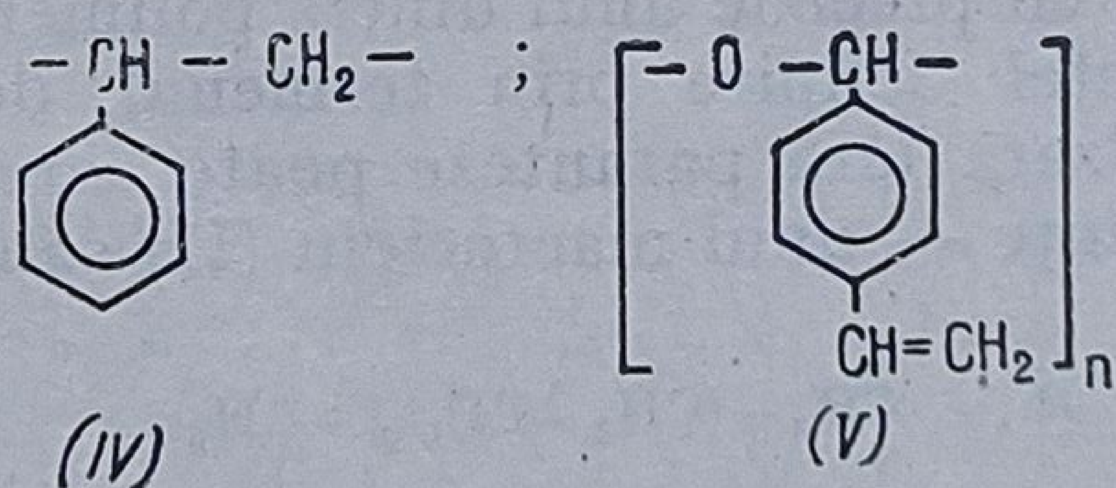
Pentru a reda izomeria cis-trans, sistemul discutat prevede ca particulele cis-trans să preceadă denumirea polimerului, alcătuită după regulile deja menţionate.

R. B. Fox [148], într-un articol amplu, critică şi subliniază limitele unui asemenea sistem de denumire a compuşilor macromoleculari şi face noi propuneri. Considerăm utilă prezentarea punctului său de vedere, deoarece acesta conturează problematica actuală a nomenclaturii polimerilor şi oferă puncte de reper pentru viitor.

Primul dezavantaj fundamental, pe care îl crează denumirea polimerilor după sistemul arătat, este după R. B. Fox, că acelaşi lanţ macromolecular poate fi obţinut plecînd de la mai mulţi monomeri. Dacă ne referim la ultimul exemplu (I) se pot obţine următoarele denumiri, după cum se pleacă de la un monomer real sau ipotetic: poli(etilenoxid), poli(etilenglicol), poli(etilenclorhidrină), poli/bis(clormetil), eter/. Modul acesta de exprimare (I), permite doar redarea elementelor aparţinînd oxidului de etilen, nu şi ale celor aparţinînd celorlalţi monomeri. Însăşi utilizarea prefixului ,,poli'' este generatoare de confuzii. Ea poate sugera ,,polimer din...'' sau reda repetarea unei unităţi structurale. Revenind la exemplul (I), termenul de poli(etilenoxid) poate caracteriza polimerul oxidului de etilen, sau reda repetarea unităţii structurale de un număr de ori.

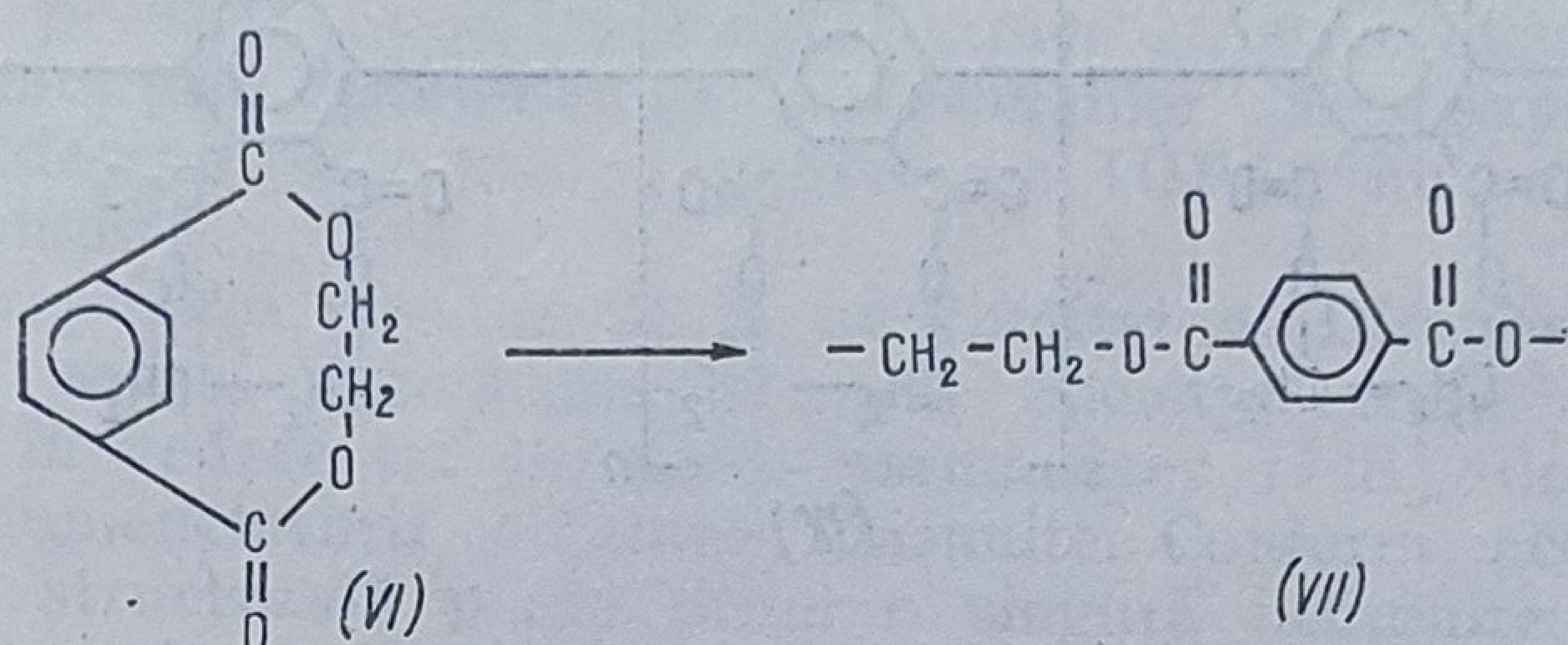
Dacă neclarităţile de mai sus sînt generate de întrebarea ,,care este monomerul''? mai apar altele cauzate de întrebarea ,,ce este monomerul''? Astfel polimerii rezultaţi prin policondensarea a două molecule bifuncţionale, în conformitate cu regulile enunţate, ar trebui priviţi drept copolimeri, în această lumină produsul reacţiei clorurii de adipil cu hexametilendiamina ar fi ,,poli(hexametilendiamină-co-clorură de adipil). Rezultă că este discutabilă de data aceasta însăşi acordarea sensului de monomer, celor două substanţe iniţiale.

Un alt dezavantaj, al sistemului este că nu ţine seama de tipul reacţiei prin care rezultă un polimer dat. Or, sînt cazuri cînd acelaşi monomer, furnizează mai mulţi polimeri. Astfel 4-vinilbenzaldehida se poate transforma într-un compus macromolecular, fie prin desfacerea dublei legături vinilice (IV), fie prin reacţia grupelor aldehidice (V), iar substanţele obţinute diferă esenţial prin proprietăţi, răspunzînd în egală măsură numelui de poli(4--vinilbenzaldehidă). Denumirile corecte corespunzătoare ar fi respectiv poli(4-formilstiren) şi poli(4-vinilbenzaldehida):

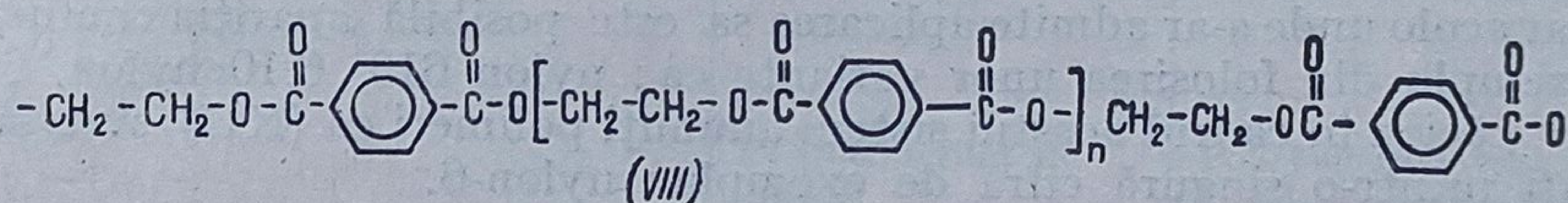


O problemă ridică de asemenea polimerii care au drept bază monomeri ipotetici. Astfel poli(alcoolul de vinil) corespunde unui monomer inexistent sau poli(etilentereftalatul) ar putea fi privit ca polimerul unui monomer ciclic — etilentereftalatul (VI). Scindarea acestuia conduce la un biradical

(VII) identic cu unitatea structurală reală, rezultînd din reacţia etilenglicolului cu acidul tereftalic:



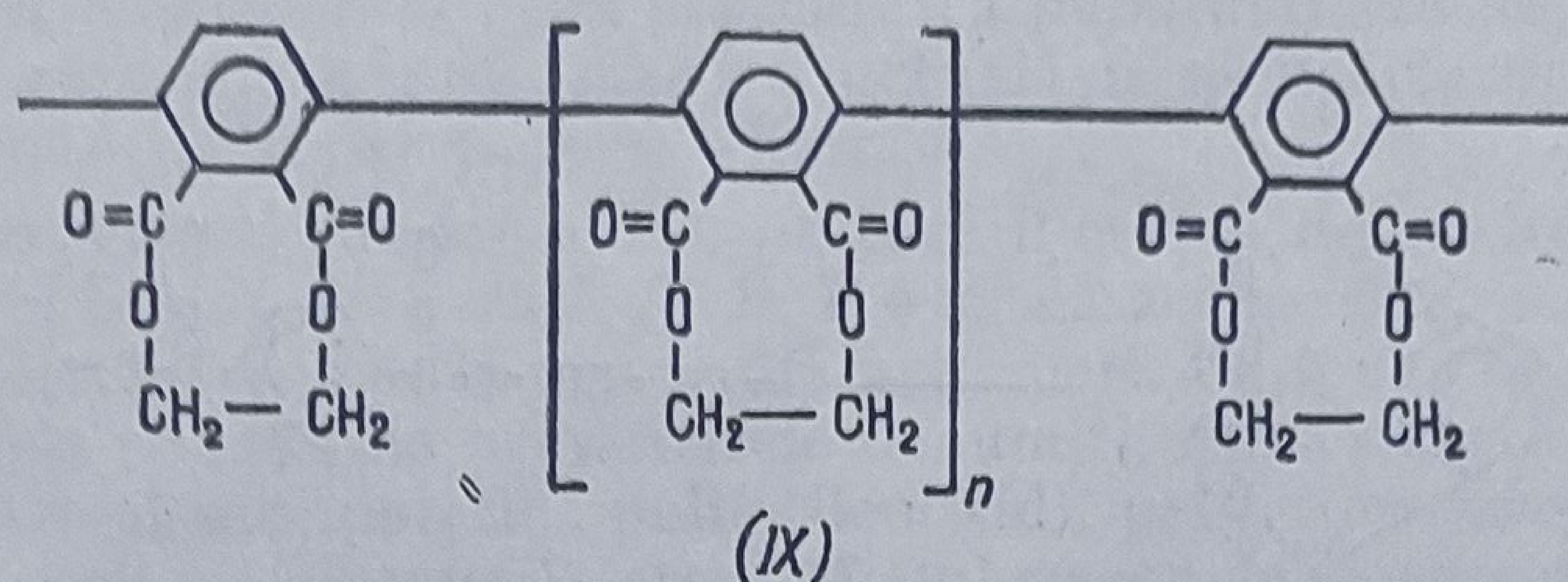
Nu există azi nici un dubiu că (VII) reprezintă unitatea structurală a poli(etilentereftalatului) (VIII), dar alcătuind denumirea acestui polimer prin metoda enunţată, apare pe de o parte contradicţia dintre caracterul ciclic al monomerului şi cel de lanţ deschis al unităţii structurale, iar pe de altă parte numele dat corespunde la fel de bine şi structurii (IX), a cărei denumire se alcătuieşte firesc ca pentru alţi numeroşi polimeri conţinînd cicluri de-a lungul lanţului, de exemplu: poli(1,4 fenilen) (X):

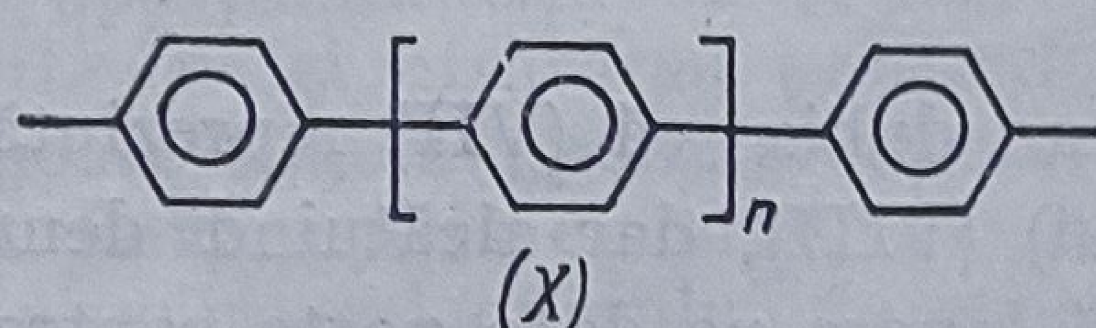


Există în prezent numeroase denumiri de polimeri formate pe baza unor structuri ,,aparente''. Dintre polimerii foarte frecvent întîlniţi, polietilena şi polipropilena, cu totul întîmplător sînt corect denumite şi din punct de vedere structural, deşi punctul de plecare şi în aceste cazuri a fost tot sursa – monomerul.

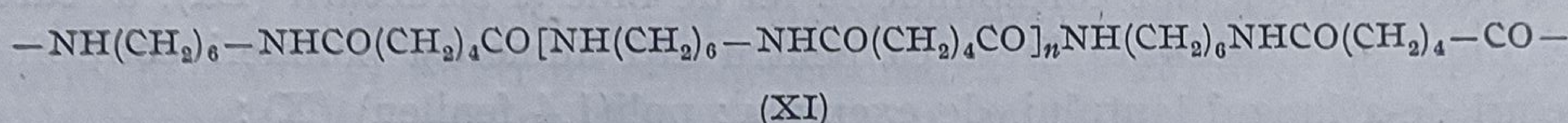
În lipsa unei nomenclaturi sistematice şi deoarece numeroşi compuşi macromoleculari sînt mai cunoscuţi sub denumirea lor comercială decît sub cea generic dedusă, s-a încercat alcătuirea unui sistem pe această bază. Probabil cel mai cunoscut este cazul ,,nylonului'', exprimînd produse de condensare liniare, derivate din diamine alifatice neramificate şi din diacizi sau clorurile corespunzătoare. Un exemplu cunoscut este produsul (XI), care conform sistemului bazat pe sursă poate fi denumit prin poli(hexametilendiamină-co-clorură de adipil) iar în sistemul numelor comerciale (,,nylon'' în cazul de faţă) denumirea rezultă din cuvîntul ,,nylon'' căruia i se adaugă două cifre: — prima reprezentînd numărul atomilor de carbon din diamină, cea de a doua, din componenta acidă. Astfel (XI) este nylon

6,6 iar dacă acidul conține 10 atomi de carbon (sebacic), polimerul devine nylon 6,10.



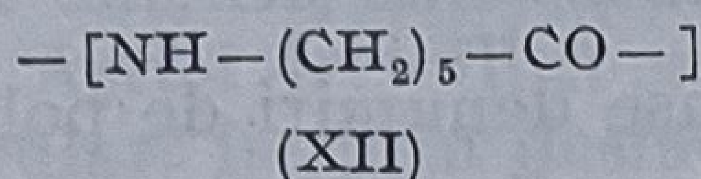


(X)



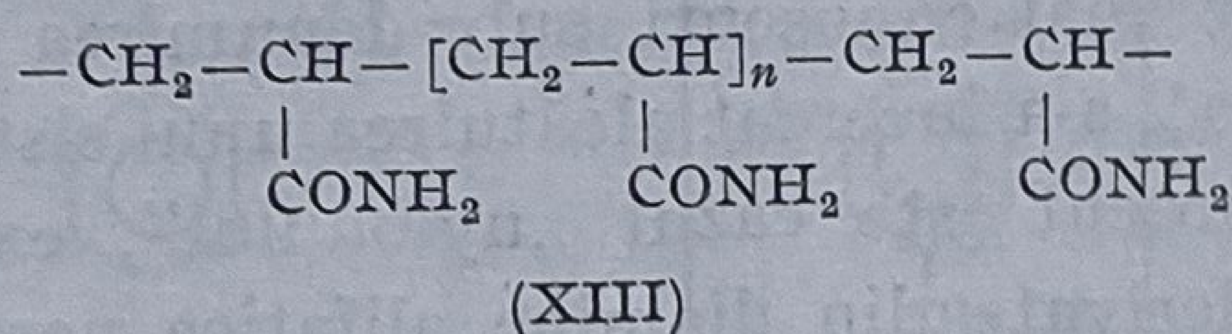
(XI)

Desigur utilizarea acestui sistem este inacceptabilă în lucrările științifice și chiar acolo unde s-ar admite aplicarea sa este posibilă apariția confuziilor. De exemplu din folosirea unor variante ca : nylon 610, 6,10 nylon, 6—10 nylon ; căci și în cadrul acestui sistem anumiți polimeri ca (XII) sînt caracterizați printr-o singură cifră de exemplu : nylon-6.



(XII)

Ar exista posibilitatea înlocuirii acestui mod de denumire, printr-un altul alcătuit generic. Polimeri de tip (XI), (XII) reprezintă din punct de vedere chimic amide deci clasa ar fi a ,,poliamidelor'' de exemplu — ,,poliamida 6,10'', sau ,,poliamida-6'', dar pe de altă parte trebuie luat în considerare și faptul că și (XIII) ar fi tot o poliamidă :



(XIII)

Fără îndoială nomenclatura copolimerilor suferă de aceleași defecte ca și cea a homopolimerilor, cu dezavantajul sporit al unei complexități sporite.

Din analiza situației existente în prezent, rezultă cu necesitate denumirea polimerilor, plecînd de la structura lor și nu de la ,,sursă''. Cînd aceasta nu e cunoscută desigur singura posibilitate este denumirea substanțelor de plecare, dar în caz contrar trebuie obligatoriu găsită modalitatea exprimării

ei. Există în acest sens două propuneri: prima aparţinînd IUPAC, din 1952 [146], cînd s-a hotărît ca unitatea structurală ce se repetă să fie denumită printr-un sistem de prescurtări, ca un radical bivalent şi să fie inserată între prefixul ,,poli'' şi sufixul ,,mer''. Astfel structura (I) ar putea fi exprimată prin denumirea de ,,polietoxamer''. Deşi exprimate acum aproape două decenii în urmă recomandările IUPAC nu se bucură nici astăzi de răspîndire.

O a doua propunere provine de la un comitet al Division of Polymer Chemistry din cadrul American Chemical Society, acum în studiu la IUPAC şi are în vedere un principiu asemănător [148], dezvoltat însă pe utilizarea nomenclaturii organice obişnuite. Conform acestui sistem, fiecare unitate structurală poate primi o singură denumire, fiind astfel înlăturate orice confuzii. Denumirea cîtorva polimeri reprezentativi, conform acestui sistem este redată în tabela 13.

Tabela 13

Denumirea cîtorva polimeri reprezentativi nomenclatura propusă de R. B. Fox şi colab. [148]

Structura polimerului	Denumirea actuală	Denumirea propusă
$[-CH(C_6H_5)-CH_2-]_n$	Polistiren	Poli(feniletilenă)
$[-C(CH_3)(COOCH_3)-CH_2-]_n$	Poli(metacrilat de metil)	Poli(1-metoxicarbonil-1-metiletilenă)
$[-CH(CH_3)-CH_2-]_n$	Polipropilenă	Poli(propilenă)
$[-CH=CH-CH_2-CH_2-]_n$	Polibutadienă	Poli(1-butilenă)
$[-CH(CN)-CH_2-]_n$	Poliacrilonitril	Poli(cianoetilenă)
$[-CH(OH)-CH_2-]_n$	Poli(alcool vinilic)	Poli(hidroxietilenă)
$[-O-CH_2-CH_2-O-CO-C_6H_4-CO-]_n$	Poli(etilentereftalat)	Poli(oxietilenoxitereftaloil)
$[-O-CH_2-CH_2-]_n$	Poli(etilen oxid)	Poli(oxietilenă)
$[-O-CH_2-]_n$	Poli(formaldehidă)	Poli(oximetilenă)
$[-O-C_6H_4-]_n$	Poli(fenilenoxid)	Poli(oxi-1,4 fenilenă)

Tabela 13 (continuare)

Structura polimerului	Denumirea actuală	Denumirea propusă
$\left[-NH-(CH_2)_6-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\right]_n$	Poli(hexametilen diamină-co-acid-adipic)	Poli(iminohexametileniminoadipioil)
$\left[-\underset{O=C\diagdown}{CH}-\underset{\diagup C=O}{CH}-\underset{C_6H_5}{CH}-CH_2-\right]_n$ (O punte între cele două grupe C=O)	Poli(anhidridă maleică-co-stiren)	Poli[2,5-dioxitetrahidrofuran-3,4-etil (feniletilenă)]

Polimerii stereoregulaţi se denumesc conform regulilor formulate de către M. L. Huggins, G. Natta, V. Desreux şi H. Mark [150] şi această denumire va fi pe larg discutată în capitolul care va trata detaliat polimerii stereospecifici.

În sfîrşit, dorinţa de a simplifica modul de exprimare al denumirii compuşilor macromoleculari a condus la alcătuirea unor forme prescurtate. Este uşor de înţeles că o prescurtare de forma *PMMA* provine de la poli(metacrilat de metil) sau *PVC* de la poli(clorură de vinil), dar în scrierile ştiinţifice este obligatorie explicarea prescurtării date la prima sa utilizare în text şi abia apoi să se folosească curent. Există liste de abreviaţiuni aprobate şi puse în circulaţie de către IUPAC [145], asupra cărora nu ne oprim însă în paragraful de faţă.

Bibliografie

[1] H. Staudinger Z. Angew. Chem. 42, 69, 1929
[2] J. Berzelius Jahresber. 12, 63, 1833
[3] J. Gay-Lussac, J. Pelouze Ann. 7, 40, 1833
[4] H. Bracconot Ann. Pharmac. 7, 245, 1833
[5] E. Fischer Ber. 39, 530, 1906; 3253, 1913; 52, 809, 1919
[6] H. Staudinger, H. Scholtz Ber. 67, 84, 1934
[7] W. Carothers Chem. Rev. 8, 353, 1931
[8] V. Regnault Ann. Chim. Phys. 2, 69, 151, 1838
[9] E. Simon Ann. 14, 140, 1835

[10] H. Staudinger, W. Heuer Ber. 67, 1164, 1934
[11] A. Butlerov Bull. Soc. Chim. Paris, 48, 1859
[12] P. Schützenberger C. r. 68, 814, 1869
[13] H. Wickelhaus Ber. 3, 163, 1870
[14] E. Baumann Ann. 163, 317, 1872
[15] A. Beyer Ber., 5, 1094, 1872
[16] A. Butlerov, V. Goriainov J.R.F.H.O. 5, 187, 1873
[17] A. Wurz Ber. 10, 90, 1877
[18] G. Bouchardat C. r. 89, 117, 1879
[19] F. Engelhorn Ann. 200, 70, 1880
[20] C. Moureu Bull. Soc. Chim. 3, 9, 386, 413, 424, 1893
[21] G. Gabriel, T h. A. Maass Ber. 32, 1266, 1899
[22] S. V. Lebedev, N. A. Skavronskaia J.R.F.H.O. 43, 1124, 1911. Pat. german 281687, 1913, Chem. Zbl. 1, 283, 1915.
[23] ××× Pat. german 281687/1913, Chem. Zbl. 1, 283, 1915
[24] H. Staudinger Ber. 59, 3039, 1926
[25] J. Baier Pat. englez 279406, 1926; c.a. 27, 4363, 1933
[26] ××× Pat. francez 745085, 1933; c.a. 27, 4363, 1933
[27] W. H. Carothers Ind. Eng. Chem. 26, 30, 1934
[28] W. H. Carothers Pat. am. 2130947, 1936; c.a. 32, 9497, 1937 Pat. am. 2130948, 1937; c.a. 32, 9519, 1937
[29] E. W. Favcett, R. O. Gibson, M. W. Perrin, J. G. Paton, E. O. Williams, Pat. englez 471590, 1937; c. a. 32, 1362, 1938
[30] P. Kastan Pat. elv. 211116, 1938; c.a. 36, 3585, 1942
[31] ××× Pat. englez 578079, 1946, Chem. Zbl. 11, 1813, 1947
[32] O. Bayer Angew. Chem. A 59, 257, 1947
[33] K. Ziegler Pat. belg. 533362, 1954
[34] G. Natta, J. Polym. Sci. 16, 143, 1955
[35] G. Natta, L. Porri, G. Mazzanti Pat. italian 536631, 1955; c.a. 53, 3756, 1959
[36] G. Natta Pat. italian 566940, 1957; c.a. 53, 185527, 1959
[37] K. Ziegler Pat. RFG, 878560, 1950
[38] G. Natta J. Polym. Sci. 16, 143, 1955
[39] G. Natta Pure and Appl. Chem. 4, 383, 1962
[40] C. L. Arcus *Stereochemistry of Synthetic Polymers în:* W. Klyne, *Progress in Stereochemistry vol.* 3 Academic Pres, N.Y. 1962, 264
[41] N. A. Plate *Himia i tehnologhia polimerov* 3, 1, 1963
[42] Schulz Himia i tehnologhia polimerov 2, 54, 1965
[43] A. A. Berlin, L. A. Blumenfeld, I. Cerkasin, A. E. Kalmanson, O. G. Selskaia Vysokomol. Soedin., 1, 1361, 1959
[44] H. F. Mark, N. Ogata J. Polymer. Sci. A 1, 3439, 1963
[45] Z. Machacek, I. Meizlic, I. Pat Vysokomol. Soedin., 3, 1421, 1961
[46] Z. Machacek, J. Mencikova Chem. Prům. 13, 433, 1963
[47] L. P. Bobkova, V. S. Korsakov, L. M. Romanov, N. S. Enikolopian Vysokomol. Soedin., 5, 1780, 1963
[48] J. K. Stille Fortch. Hochpolym. Forsch. 3, 48, 1961

[49] J. K. Stille, L. Plummer J. Org. Chem. 26, 4026, 1961
[50] J. K. Stille Himia i tehnologhia polimerov 6, 52, 1962
[51] J. K. Stille Himia i tehnologhia polimerov 3, 80, 1963
[52] G. B. Butler J. Am. Chem. Soc. 76, 713, 2148, 1954
[53] G. B. Butler, R. J. Angelo J. Am. Chem. Soc. 78, 4797, 1956
[54] G. B. Butler, A. Crawshaw, M. L. Miller J. Am. Chem. Soc. 80, 3615, 1958
[55] M. Szwarc J. Polymer Sci. 6, 319, 1951
[56] G. Smets, A. Poot, M. Muller, J. P. Bex J. Polymer Sci. 34, 287, 1959
[57] G. Smets, A. Poot, G. L. Duncall J. Polymer Sci. 54, 65, 1965
[58] M. Magat, A. Chapiro, J. Sebban-Danon Rubber J. 131, 890, 906,1956
[59] A. Chapiro Ind. Plast. Mod. 9, 67, 1956; 2, 34, 41, 1957
[60] A. Chapiro, M. Magat, A. Prévot-Bernas, J. Sebban J. Chim. Phys. 52, 689, 1955
[61] A. Chapiro Ind. Plast. Mod. 2, 34, 1957
[62] A. Chapiro J. Polymer Sci. 34, 481, 1959
[63] A. Chapiro J. Polymer Sci. 34, 439, 1959
[64] D. J. Angier, R. J. Ceresa, W. F. Watson Chem. Ind. 593, 1958
[65] D. J. Angier, R. J. Ceresa, W. F. Watson J. Polymer Sci. 34, 699, 1959
[66] R. J. Ceresa Polymer 1, 397, 1960
[67] E. H. Immergut, H. Mark Makromol. Chem. 18/19, 322, 1956
[68] W. I. Burlant, A.S.Hoffman *Block and Grafts copolymers*
[69] Z. A. Rogovin J. Polymer Sci. 48, 443, 1960
[70] Cr. Simionescu, D. Feldman, Cl. Vasiliu Rev. chimie, 9, 525, 1961
[71] Cr. Simionescu, D. Feldman, Cl. Vasiliu Symp. über aktuelle Fragen der Chemie und Techn. des Zellstoffs, Jassy 24—27 sept. 1961 şi Faserforschung und Textiltechnik 13, 2, 1962
[72] Cl. Vasiliu, D. Feldman, Cr. Simionescu Faserforschung und Textiltechnik 14, 2, 63, 1963
[73] V. V. Korşak, V. I. Kasatocikin, A. M. Sladkov, I. P. Kudriavţev. K. Usenbaev D. A. N, SSSR 136, 1342, 1961
[74] A. V. Topciev, I. V. Korşak, B. E. Davîdov, B. A. Krentse[D.A.N. SSSR, 147, 645, 1962
[75] B. E. Davîdov, I. A. Drabkin, I. V. Korşak, L. D. Rosenstein Izv. A. N. SSSR, O.H.N., 1664, 1963
[76] I. V. Korşak, T. A. Proniuk, B. E. Davîdov Neftehimia, 3, 677, 1963
[77] V. V. Korşak, S. L. Sosin, M. V. Cistiakova Izv. A.N. SSSR, O.H.N., 1271, 1957
[78] T. M. Frunze, V. V. Korşak, L. V. Koslov Usp. himii 30, 593, 1961
[79] V. V. Korşak, E. S. Krongauz, A. M. Berlin D.A.N. SSSR, 149, 602, P. N. Gribkova 1963
[80] J. P. Wilkins, E. L. Wittbecker Pat. am. 2659711 c.a. 11109, 1954
[81] V. V. Korşak, E. S. Krongauz, A. M. Sladkov, V. E. Seina, K. L. Luneva Mendeleevskii Siezd, secţia himia i tehnologhia polimerov. Izd. A.N. SSSR, 29, 1959

[82] N. A. Gluhov Vysokomol. Soedin. 1, 1764, 1959
[83] V. V. Korşak, E. S. Krongauz, V. E. Seina Vysokomol. Soedin. 2, 662, 1960
[84] V. V. Korşak, S. V. Vinogradova, D.A.N. SSSR, 138, 1353, 1961
[85] Cl. Vasiliu Oprea, Cl. Neguleanu, Cr. Simionescu European Polymer 6, 181, 1970
[86] Cl. Vasiliu Oprea, Cl. Neguleanu, Cr. Simionescu Makromol. Chem. 126, 217, 1969
[87] Cr. Simionescu, Cl. Vasiliu Oprea, Cl. Neguleanu Buletinul I.P.I fasc. 3/4, 453, 1969
[88] H. Vogel, C. S. Marvel J. Polymer Sci. 50, 511, 1961
[89] A. Paris L'Ind. Chim. 54, 597, 91, 1967
[90] C. J. Abshire, C. S. Marvel Makromol. Chem. 44, 338, 1961
[91] ××× L'Ind. Chim. 52, 1965
[92] ××× Brevet francez 1.452.716, 1965, anticipat de un brevet american din 1964
[93] ××× Brevet american 3158580 şi 3158591 citat în (90)
[94] Bell şi Perdizt Comunicare la Langley Research Station, N.A.S.A. Citat în (90)
[95] E. P. Goldberg Comunicare la cel de al III-lea Simpozion american de chimie industrială, Cleveland, Ohio, 1966. Brevet american 3.236808
[96] N. A. Adrova, K. L. Prohorova, M. M. Koton D. A. N. SSSR, 10, 1824, 1966
[97] K. P. Grinevici, A. F. Jugaci, I. G. Sarişvili, M. V. Sobolevski Kremny. org. Soedin. IV. M. NIITEHIM, 1967, 77
[98] V. V. Korşak, S. V. Vinogradova, A. S. Lebedeva, L. M. Gilman Vysokomol. Soedin. X (A) 6, 1389, 1968
[99] A. G. Sabanova, A. M. Sladkov, V. V. Korşak Vysokomol. Soedin. X (A), 2, 373, 1968
[100] Cl. Vasiliu Oprea, Cl. Neguleanu, Cr. Simionescu Die Makromol. Chem. 148, 155, 1971
[101] K. Kondo, H. Iwasaki, N. Ueda, K. Takemoto, M. Imoto Makromol. Chem. 125, 298, 1969
[102] K. Kondo, H. Iwasaki, N. Ueda, K. Nakatani, K. Takemoto, M. Imoto Makromol. Chem. 125, 42, 1969
[103] ××× Directivele Congresului al X-lea al PCR cu privire la planul de dezvoltare economico-socială a României pe anii 1971—1975 şi liniile directoare ale acestei dezvoltări pe perioada 1976—1980.
[104] P. Oltean Materiale plastice 6, 4, 189, 1969
[105] A. Blaga Materiale plastice 6, 4, 203, 1969
[106] ××× Materiale plastice 6, 4, 234, 1969
[107] Comisia germană pentru terminologie. Makromol. Chem. XXXVIII, 1, 1960
[108] F. M. Raoult Compt. Rendu, 98, 1030, 1882; 101, 1056, 1885
[109] J. H. van' t Hoff Z. Phys. Chem. 1, 481, 1887, citat în (109)
[110] A. Ravve *Organic Chemistry of Macromolecules* Edwards Arnold (Publishers) Ltd. London 1967, Marcel Dekker, INC. New-York.
[111] G. Champetier, L. Monnerie *Introduction à la chimie macromoléculaire*. Masson et Cie Editeurs, Paris, 1969

[112] A. A. Strepiheev, V. A. Derevitskaia, G. L. Slonimski *Osnovî himii visokomol. Soedin.* Izd. Himia, Moskva, 1966
[113] Ph. H. Geil Polymer Syngle crystale. Traducere în limba rusă. Izd. Himia, 1968
[114] G. Natta, P. Corradini Nuovo Cimento, Suppl. Vol. 15, 1, 9, 1960
[115] D. H. Reneker, P. H. Geil J. Appl. Phys. 31, 1916, 1960
[116] O. Leuchs Pure and Appl. chem 16, 4, 505, 1968
[117] H. Staudinger Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 1073, 1920
[118] W. H. Carothers J. Amer. Chem. Soc. 51, 2548, 1929
[119] A. Schwarz Kautschuk, 16, 34, 1940
[120] R. Lepsius Kunststoffe 34, 11, 1944
[121] R. Nitsche, H. Heering Kunststoffe 38, 173, 1948
[122] B. Oom, Kunststoffe 38, 255, 1948
[123] A. Springer Kautschuk und Gummi 2, 45, 1949
[124] K. H. Meyer, H. Mark *Makromolekulare Chemie*. Ein Lehr und Handbuch für Chemiker und Biologen Akad. Verlagsges. Geest Portig K.G. Leipzig, 1950
[125] R. Lepsius Chem. Ztg. 75, 103, 1951
[126] M. L. Huggins J. Polymer Sci. 8, 257, 1952
[127] V. V. Korşak Izv. Akad. Nauk. Otdel. Khim. Nauk. 320, 1953
[128] O. Leuchs Kunststoffe 45, 375, 511, 1955
[129] O. Leuchs Naturw. Rundschau 8,8; 43; 1956
[130] O. Kratki Makromol. Chem. 38, 1, 1960
[131] G. F. Kinney *Eigenschaften und Anwendung von Kunststoffen*. Berliner Union Stuttgart, 1961
[132] A. Höchtlen DIN Mittl. 41, 8, 1962
[133] W. Kern, H. Kämmerer *Die organische Chemie der Kunststoffe* Cap. I, în: R. Houwink, A. J. Staverman *Chemie und Technologie der Kunststoffe*. Akad. Verlag. Geest Portig Leipzig, 1962
[134] J. Techel Plaste und Kautschuk 6, 73, 449, 489, 1959
[135] G. C. Kolesnikov, Tsen Khan-min Vysokomol. Soedin III, 475, 1961
[136] H. Hopf, A. Müller, F. Wenger, *Die Polyamide*, Springer-Verlag, 1954
[137] A. Müller, R. Pflüger Kunststoffe 50, 203, 1960
[138] K. A. Andrianov, A. V. Topchiev Izv. Akad. Nauk. Otdel. Khim. Nauk 665, 1953; D.A.N. SSSR, 597, 1953
[139] F. G. A. Stone, W. A. G. Graham *Inorganic Polymers* Academic Press New-York, London, 1962
[140] H. L. Trumbull, A. W. Sloan India, Rubber World 103, 33, 34, 38, 1941 citat în (117)
[141] H. Bouman, R. Houwink, C.P.A. Kapelmeier Oil and Colour Trades J. 27, 634, 1946
[142] Z. Csürös, Kovács Kuntstofftaschenbuch. Budapest, 1959 citat în (117)
[143] G. Schülz *Die Kunststoffe; eine Einführung in ihre Chemie,* Carl-Hansel-Werlag, München, 1959
[144] H. M. Burns Paint, Oil, and Colour J. 121, 347, 1952
[145] A. Bukowski Polymery tworzywa will cozasteczkome 7, 281, 1968
[146] Secţia pentru mase plastice şi polimeri înalţi din cadrul IUPAC Pure and Applied chemistry 18, 583, 1969

[147] Comisia secției pentru mase plastice și polimeri înalți IUPAC Report on Nomenclature in the Field of macromolecules. J. Polymer Sci. 8, 257, 1952

[148] R. B. Fox *Encycl. of. Polymer Sci. and Technol.* Intersci- Publ. a division of J. Wiley Sons Inc. New-York, 336, 1968

[149] R. B. Fox, N. M. Bikales, B. P. Block, W. Cohn, H. K. Livinston, K. L. Coening, A. Mercurio, A. M. Schiller Polymer Reprints 8, 2, e-r, 1967

[150] M. L. Huggins, G. Natta, V. Desreux., H. Mark Pure and Appl. Chemistry 11, 645, 1965

Partea întîi

SINTEZA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI ANORGANICI

1.
CONSIDERAȚIUNI GENERALE

Din momentul apariției lucrărilor lui H. N. Stokes [1] cu privire la sinteza poli(clorurii de fosfonitril) precum și ale lui M. L. Huggins [2—5], consacrate elucidării naturii legăturilor chimice în cristal, a devenit clară posibilitatea formării compușilor macromoleculari nu numai în cadrul chimiei carbonului, ci și a altor elemente.

În adevăr, s-a dovedit curînd, existența macromoleculelor anorganice, fie ca substanțe polielectrolite, în care sarcina părții macromoleculare se echilibrează prin cea a unor contraioni individuali, fie sub formă de structuri neionizabile, reprezentînd lanțuri liniare, ramificate, în formă de scară, stratificate sau tridimensionale.

În stare solidă, fără adăugarea plastifianților majoritatea polimerilor anorganici reprezintă substanțe rigide, casante — urmare sau a legăturilor electrostatice manifestate în polielectroliți, sau prezenței macromoleculelor stratificate, ramificate, tridimensionale în combinațiile neionizabile.

Actualmente, se acordă deosebită atenție în paralel cu dezvoltarea chimiei macromoleculare a carbonului, studiului chimiei altor cîteva elemente dintre care se remarcă în primul rînd siliciul, borul, fosforul și mai recent germaniul și sulful.

Urmărirea acestui tip de macromolecule prin metode intrate în uzul chimiei macromoleculare a carbonului, are de învins o serie de dificultăți [6]. Astfel se simte nevoia extinderii, adaptării și perfectării metodelor fizice generale de cercetare a structurilor polimere organice, la cele anorganice. Se impun progrese importante în domeniul sintezei compușilor macromoleculari anorganici, care reprezintă de obicei o sumă de forme, caracterizate printr-o largă distribuție a maselor moleculare, aflate în echilibru relativ. Din acest motiv, obiectivul principal al chimiei macromoleculelor anorganice este conducerea sintezei în condițiile separării prin cristalizare sau distilare a fracțiunilor micromoleculare, de cele macromoleculare, însoțită însă de cele mai multe ori de regrupări structurale nedorite.

Se impune crearea unei teorii proprii domeniului chimiei macromoleculare anorganice, care să izvorască din particularitățile sale fundamentale. Astfel regrupările structurale, reacțiile de schimb între grupările specifice acestor macromolecule sînt fenomene obișnuite în acest domeniu și care stau la baza dificultății celei mai importante a sintezei macromoleculelor anorganice

— instaurarea echilibrului între structurile microciclice, catenare şi reticulare.

Polimerii anorganici există atît în stare amorfă cît şi cristalină. Cristalii macromoleculari anorganici se deosebesc de cei micromoleculari prin faptul că în ei se manifestă forţe determinate, suplimentare care le asigură organizarea în macromolecule liniare, bi- sau tridimensionale.

Cercetînd tipurile specifice de legături ce participă la asamblarea unităţilor structurale în polimerii anorganici se constată că lanţurile E_n, cu excepţia celor hidrocarbonate (C_n), de cele mai multe ori nu prezintă interes, căci favorizează cu uşurinţă regrupări. Dacă ne referim la un exemplu concret: $P_3(CF_3)_5$ se transformă în $P_2(CF_3)_4$ şi microcicluri $(CF_3P)_n$; analog se comportă şi derivaţii de siliciu de forma $(R_2Si)_n$.

Pentru a conferi stabilitate crescută înlănţuirilor anorganice, se recurge de obicei la realizarea succesiunii a cel puţin două elemente, astfel alese, încît tipul de legătură format să fie mai rezistent, decît cel izocatenar, corespunzînd fiecăruia dintre cele două elemente considerate. Astfel în $B_3N_3H_6$ alternează legături $\pi N-B$ de stabilitate comparabilă cu a structurilor aromatice; dacă s-ar găsi condiţiile învingerii dificultăţilor sterice, a tendinţei de închidere a ciclurilor mici, într-un cuvînt a obţinerii moleculelor de dimensiuni mari; la stabilizarea acestora s-ar asocia şi efectul polar [7].

Efectele polare joacă de altfel un rol important în stabilizarea lanţurilor lungi siliconice sau fosfonitrilice de forma $[NPX_2]_n$, în care atomul de oxigen, formează cu siliciul legături de tip $2p3d$, iar azotul interacţionează analog cu fosforul, rezultînd lanţuri cu atît mai stabile, cu cît electronegativitatea substituientului X este mai ridicată. Cele mai bune rezultate sînt de aşteptat de la elemente ca siliciul, fosforul sau sulful, care conduc cu oxigenul sau azotul la legături suplimentare, asigurînd protecţia atomilor voluminoşi împotriva atacului nucleofil de tip SN_1. Acestora li se alătură elementele hexacoordinate de natura stibiului, staniului, telurului, căci la cifre de coordinare depăşind valoarea 4, atomii manifestă capacitate de a genera legături transversale, de rezistenţă variabilă, care permit reglarea plasticităţii polimerului.

Pentru ca produsul să manifeste termostabilitate înaltă, e necesar ca modificarea structurii sale sub influenţa temperaturii, să respecte condiţii stricte de compensare şi anume: ruperea unei legături trebuie să fie obligatoriu însoţită de intensificarea alteia învecinate, transversale, de mai mică rezistenţă, sau de refacerea sa directă. Un astfel de mecanism reprezintă cauza principală a stabilităţii avansate a asbestului, lipsit în schimb de capacitate de plastifiere.

Polimerii anorganici rezultă în cîteva tipuri fundamentale, determinate de modul de încatenare a unităţilor structurale. Se cunosc astfel polimeri în care:

— unităţi structurale individuale se află dublu legate, sau se succed în formaţiuni liniare de tip B sau AB_2;

— grupe prismatice dublu sau multiplu legate ce generează unităţi structurale de tip AB_3;

— grupe tetraedrice dublu sau multiplu legate în unităţi structurale AB_4, în sfîrşit ,

— grupări octaedrice, formînd unităţi AB_6. Elementele grupei a şasea — oxigenul, sulful, seleniul, telurul îndeplinesc de obicei rolul de punţi de legătură, între asemenea unităţi, sau în acelaşi scop pot servi grupe de tip $>NH$, $>CH_2$, $>CHR$. S-a verificat existenţa oxizilor, sulfurilor, seleniurilor, telururilor, amidelor macromoleculare. Drept punţi de legătură se mai cunosc halogenii mai ales cînd în catena de bază există elemente tranziţionale. Se cunosc astfel structuri interesante de tip AuI, $CuCl_2$ sau anioni catenari complecşi de forma $K_2[HgCl_4]$.

Numărul compuşilor macromoleculari anorganici ştiuţi astăzi este foarte mare. De asemenea se cunosc multiple utilizări practice ale acestora, putîndu-se cita pentru exemplificare materiale ca sticla, cimentul, diamantul, mica, etc. Marea însemnătate a polimerilor anorganici devine mai evidentă dacă se ţine seama că scoarţa terestră constă în principal din combinaţii polimerizate ale oxigenului, siliciului, aluminiului, fierului, etc., alcătuind aproximativ 77% din greutatea sa. Din figura 15 rezultă conţinutul diferitelor elemente chimice alcătuind scoarţa globului pămîntesc.

Chimia compuşilor macromoleculari anorganici, prezintă comparativ cu cea a polimerilor organici o serie de particularităţi. Astfel dacă la macromoleculele organice primează structurile liniare homocatenare la cele anorganice sînt preponderente cele tridimensionale heterocatenare, homocatene

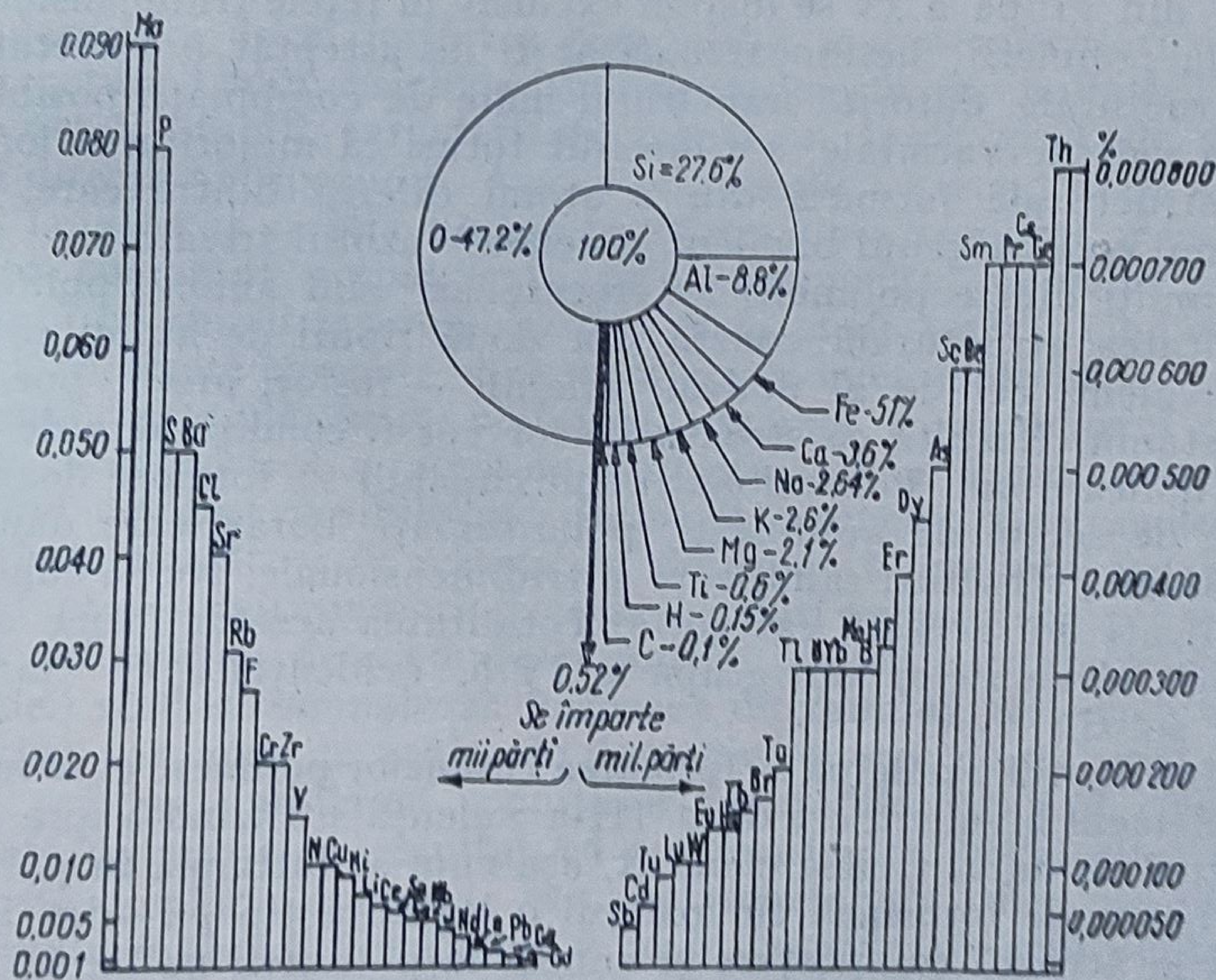


Fig. 15 Diagrama conţinutului în elemente chimice din scoarţa pămîntului [8]

Period	Grupa I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			0
1	(H)						H				He
2	Li	Be	B	C	N	O	F				Ne
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl				Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	
	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br				Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I				Xe
6	Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	
	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At				Rn
7	Fr	Ra	Ac**	(Th)	(Pa)	(U)					

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

Fig. 16 Elementele sistemului periodic, capabile să formeze polimeri homocatenari (cele haşurate) [9]

generînd doar un număr mic de elemente, dispuse în sistemul periodic în imediata vecinătate a carbonului (fig. 16).

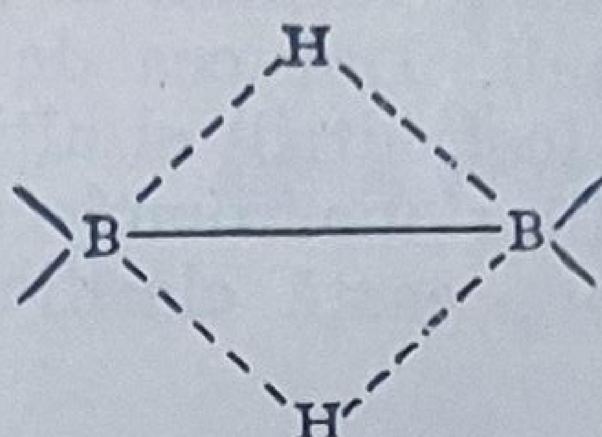
Dacă în chimia organică se respectă în general drept principiu fundamental de formare a structurilor, tetravalenţa atomului de carbon, în chimia macromoleculară a celorlalte elemente participă atomi a căror valenţă variază teoretic între 2 şi 4, valenţa elementului imprimînd în acest caz tipul structural polimerului. Astfel sulful elementar sau seleniul formează doar catene liniare; fosforul sau alte elemente din grupa a V *b* fiind trivalente vor favoriza formarea reţelelor tridimensionale, dezordonate. De asemenea borul din grupa a III *b*. Spre deosebire de ele, carbonul tetravalent formează atît reţele tridimensionale puternic consolidate (diamantul) cît şi structuri stratificate (grafitul). Restul elementelor din grupa a IV se dispun exclusiv în reţele tridimensionale [9].

Deşi de la polimerii heterocatenari ar fi de aşteptat o varietate largă de tipuri structurale, datorită numărului mare de combinaţii posibile între elemente cu valenţe variabile, s-a dovedit totuşi că majoritatea lor conţin o unitate structurală formată din 2 atomi diferiţi dintre care, cel mai frecvent, unul este oxigenul bivalent şi celălalt azotul trivalent.

Cei mai mulţi dintre polimerii heterocatenari sînt anioni poli(oxiacizi) în care unitatea structurală constă din două tipuri de atomi primul — oxigenul bivalent, cel de al doilea variabil — fosfor, arsen, bor, siliciu, germaniu, staniu. Rezultă că structurile lor vor fi condiţionate de valenţa celui de al doilea atom. Polisulfonaţii sînt capabili să formeze doar lanţuri liniare spre deosebire de polifosfaţi, poliarseniaţi, boraţi care dau alături de catene liniare, structuri ramificate şi tridimensionale. Nu se cunosc polimeri stratificaţi din această categorie. Totalitatea acestor forme este însă caracteristică elementelor din grupa a IV *b*, evidenţiate cu claritate la polisilicaţii solizi.

Atunci cînd azotul participă la formarea catenelor polimere el se manifestă de fapt ca element bivalent, cea de a III-a valenţă utilizînd-o spre a forma duble legături cu un al treilea element, aşa cum se întîmplă în poli(clorura de fosfonitril) unde formează cu fosforul o legătură tip $p\pi - d\pi$. Există şi excepţii de la această comportare şi anume la polimerii pe bază de B—N cînd cea de a treia valenţă a azotului este consumată în scopul realizării legăturilor simple cu hidrogenul sau halogenii.

Sînt şi cazuri, cînd unul dintre atomii constituienţi ai lanţului este monovalent. Ca exemplu de acest tip sînt hidrurile de bor şi aluminiu; caracterizate prin structuri deficitare electronic şi ca atare legăturile unităţilor structurale nu aparţin tipului covalent obişnuit. În hidrurile de bor, orbitalii liberi ai acestui element se anulează prin formarea legăturilor cu hidrogenul de tipul:



În sfîrşit se cer menţionate structurile polimerilor polinucleari cationici şi a celor de coordinaţie, rezultînd aşa cum se va vedea ulterior prin fixarea la atomul metalic a unor grupări electronodonoare denumite liganzi. Structura polimerilor astfel formaţi va depinde de numărul de coordinaţie al elementului metalic. Spre exemplu dacă elementul este dublu coordinat, va furniza catene liniare, ale căror capete trebuie să se dispună sub un unghi de 180°. Cînd unghiul are valori inferioare se manifestă o pronunţată tendinţă de ciclizare, ceea ce determină grade de polimerizare reduse. Atomii de metal coordinaţi tetraedric sînt capabili să formeze fie polimeri liniari şi în acest caz numărul extremităţilor excedentare de coordinaţie va fi ocupat de liganzi, sau în absenţa lor vor rezulta polimeri complecşi tridimensionali.

Spre deosebire de majoritatea compuşilor macromoleculari organici, ale căror structuri tridimensionale sînt dezordonate, la polimerii anorganici există cristali stabili caracterizaţi printr-un înalt grad de ordonare pe cele trei direcţii ale spaţiului. Această diferenţă l-a condus pe R. J. Flory [10] la ideea că aceştia nu fac parte din clasa compuşilor macromoleculari, fapt combătut actualmente prin argumentul că silicaţii cristalini se prezintă ca anioni macromoleculari şi în stare topită, cînd se considera de obicei, că aceste agregate se descompun la micromolecule.

Diferenţa esenţială între polimerii organici şi anorganici rămîne însă tendinţa caracteristică a acestora din urmă de a forma structuri ciclice fie anulînd complet posibilitatea formării catenelor macromoleculare, sau manifestîndu-se alături de aceasta, în detrimentul gradului lor de polimerizare. De fapt şi la unii compuşi macromoleculari organici este prezentă capacitatea de ciclizare — de exemplu la sinteza poli(etilenoxidului) sau poli(formaldehidei) cînd se semnalează formarea dioxanului, respectiv trioxanului, dar în acest caz, spre deosebire de domeniul anorganic nu există dificultăţi esenţiale privind anihilarea condiţiilor favorabile formării ciclurilor mici.

Din cele discutate, a rezultat că sistematizarea polimerilor anorganici, prevede fie combinaţii homo- sau heterocatenare, fie compuşi liniari, bi- sau tridimensionali după cum se ia în considerare uniformitatea structurală a lanţului macromolecular sau modalitatea dispunerii spaţiale a înlănţuirilor atomice caracteristice.

Alături de aceste criterii se mai menționează posibilitatea împărțirii polimerilor anorganici încă în două grupe: combinații monoagregate, conținînd polimerii ce există exclusiv în stare solidă, trecerea lor în stare lichidă prin topire sau dizolvare fiind însoțită de pierderea caracterului macromolecular, sau biagregate din care fac parte catenele polimere liniare ce păstrează caracterul macromolecular și în stare lichidă. Exemple tipice pentru primul caz sînt diamantul, carbura de siliciu, de bor, borul, grafitul și alți polimeri tridimensionali. Din cea de a doua categorie fac parte sulful elastic, poli(clorura de fosfonitril) și alți polimeri asemănători. Noile cercetări din domeniul cristalilor macromoleculari anorganici par însă să pună sub semn de întrebare această clasificare.

2.
CAPACITATEA ELEMENTELOR DE A FORMA POLIMERI ANORGANICI

Poziţia fiecărui element în sistemul periodic este legată de structura sa electronică, de masa atomică, deci de numărul de electroni şi protoni ce intră în constituţia sa. Aşa cum este bine ştiut electronii exteriori determină proprietăţile chimice ale elementului, valenţa, potenţialul său de ionizare şi deci capacitatea de a forma anumite combinaţii, de a participa la diferite reacţii chimice, inclusiv la cea de încatenare macromoleculară.

Să analizăm mai întîi corelaţia dintre poziţia fiecărui element în sistemul lui Mendeleev şi capacitatea sa de a genera polimeri homocatenari. Din acest punct de vedere totalitatea elementelor poate fi divizată în trei grupe: prima cuprinzînd metaloizii gazoşi precum şi gazele rare, reprezentînd substanţe cu masă moleculară mică; a doua include elementele capabile de a forma polimeri homocatenari, iar cea de a treia cuprinde metalele.

Se observă clar (fig. 16) că prima grupă conţine elementele dispuse în partea dreaptă a sistemului periodic, cele capabile de a participa la formarea polimerilor homocatenari ocupă poziţia centrală intermediară, iar metalele partea stîngă inferioară.

Existenţa unor anumite regularităţi în repartiţia elementelor chimice reiese mai clar dacă se examinează sistemul periodic în interpretarea lui Bohr (fig. 17).

Astfel se constată uşor că elementele capabile să se transforme în polimeri, se învecinează cu cele incapabile de aceasta pe de o parte şi cu metalele pe de altă parte. Tendinţa de încatenare cea mai pronunţată se manifestă la elemente ca bor, carbon, siliciu, fosfor, sulf, germaniu, arsen, selen, stibiu bismut şi telur, între care carbonul se distinge printr-o capacitate neobişnuită de a da lanţuri lungi. Spre a explica manifestarea diferenţiată a capacităţii de a se transforma în lanţuri homocatenare, a diferitelor elemente, s-a cercetat stabilitatea legăturilor interatomice corespunzătoare; valorile caracteristice sînt sistematizate în tabela 14.

Se observă clar că elementele capabile să se transforme în lanţuri homocatenare se caracterizează prin energii de legătură depăşind 37 kcal/mol. La valori inferioare acesteia nu se manifestă capacitatea de a forma polimeri homocatenari — cazul specific al oxigenului şi azotului. Pe măsura creşterii energiei de legătură, homocatenele se stabilizează, iar capacitatea lor de a forma înlănţuiri moleculare de dimensiuni mari, devine mai mare.

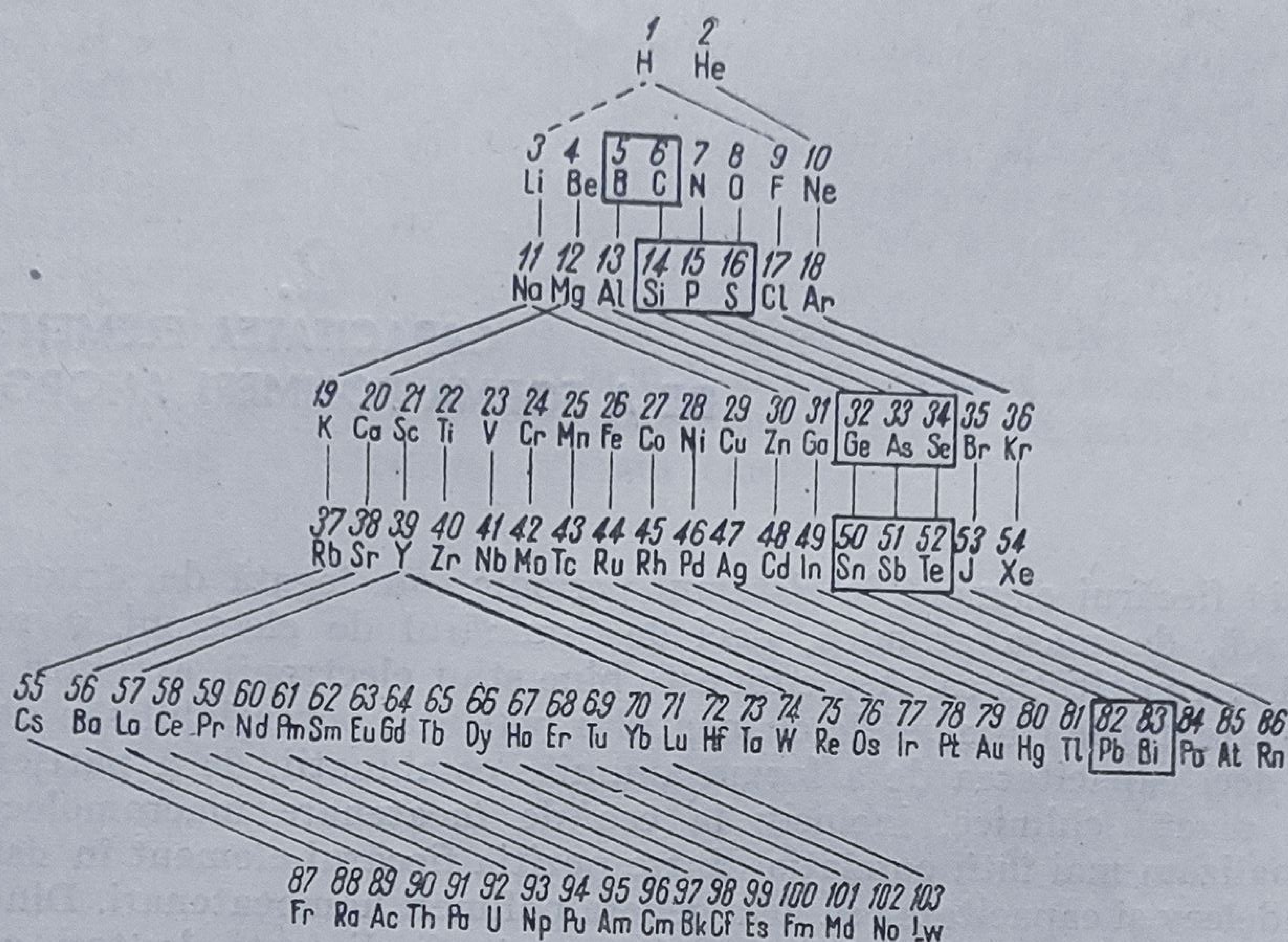


Fig. 17 Capacitatea elementelor de a forma polimeri homocatenari (cele încadrate) [8]

Tabela 14

Energia de legătură a polimerilor homocatenari

Legătura	Energia de legătură kcal/mol				Legătura	Energia de legătură kcal/mol		
	[11]	[12]	[13]	[14]		[11]	[12]	[13]
C—C	83,1	66,2	64	80	As—As	32,1	35	38
Si—Si	42,2	45	50	45	Sb—Sb	30,2	29	34
Ge—Ge	37,6	45	40	39,2	S—S	50,9	54	50
N—N	38,4	21	32	37	Se—Se	44,0	41	42
P—P	51,3	48	50	53	O—O	34	—	—

Această caracteristică devine maximă la carbon, caracterizat prin energia de legătură cea mai ridicată. Alături de acest considerent de primă însemnătate al valorii energiei de legătură se mai ia în seamă și influența puternică a împiedecărilor sterice asupra procesului de obținere a polimerilor. Astfel, polimerii înalți tridimensionali se topesc și se distrug la temperaturi mult mai ridicate, comparativ cu cei liniari, fapt explicabil prin aceea că la primul tip de compuși de impune distrugerea unor legături de valență principale, ce leagă transversal lanțurile macromoleculare, iar în cel de a doilea — al polimerilor liniari, trebuie învinse legături intermoleculare de valoare redusă.

Metalele a căror structură este intermediară între cea ionică şi atomică sînt astfel alcătuite, încît o parte din atomii constituenţi se prezintă sub formă cationică, existînd alături de atomi neutri şi electroni liberi. Deci o porţiune dintr-un metal va reprezenta o moleculă gigantică, fiind în acest sens extrem de asemănătoare cu polimerii tridimensionali de natura diamantului. Sub acest aspect, metalele în stare solidă pot fi privite ca substanţe macromoleculare ceea ce se şi manifestă în existenţa unor proprietăţi asemănătoare acestora.

Numărul elementelor capabile să formeze polimeri heterocatenari este mult mai mare decît al celor ce conduc la homocatene. În figura 18 sînt indicate elemente ce generează oxizi, sulfuri, azoturi, carburi, siliciuri, boruri polimere, etc. Numărul lor este suficient de mare, dar se constată o diferenţiere pronunţată între ele. Astfel elementele cu caracter electronegativ accentuat, de natura halogenilor, se transformă în oxizi, dotaţi cu înaltă capacitate de reacţie, ceea ce îi împiedică să existe în stare polimerizată. Metalele din prima grupă dau numai polimeri de coordinaţie şi doar elementele din grupele II—V, VII şi VIII prezintă capacitatea de a forma compuşi macromoleculari.

Din datele tabelei 15, conţinînd energiile de legătură specifice polimerilor heterocatenari, rezultă că acestea ating valori considerabile, depăşind uneori pe cele ale compuşilor homocatenari. De aceea în majoritatea cazurilor compuşii macromoleculari heterocatenari sînt substanţe stabile, solide, cu temperatură înaltă de topire.

Fig. 18 Capacitatea elementelor de a forma polimeri heterocatenari [8]

Tabela 15

Energia de legătură a polimerilor heterocatenari

Legătura	Energia de legătură kcal/mol			Legătura	Energia de legătură kcal/mol		
	[11]	[12]	[14,15]		[11]	[12]	[14, 15]
Si—O	98,3	117	89,3	N—O	61	39	—
B—O	—	113	119,3	Si—S	60,9	70	60,9
As—O	—	73	64,5	C—S	54,3	59	61,5
P—O	—	80	81,7	B—N	—	82	104,3
Sb—O	—	71	—	C—N	—	82	104,3
C—O	70	77,1	79,0	Al—C	—	—	61,6

În cadrul polimerilor heterocatenari, grupa combinaţiilor complexe, în care unităţile structurale se reunesc prin legături coordinative, ocupă un loc de sine stătător. La formarea lor colaborează diverse metale ce devin centre de fixare a diferiţilor liganzi organici sau anorganici. Aspectele teoretice ale chimiei combinaţiilor macromoleculare coordinative sînt încă puţin elucidate deşi numărul polimerilor sintetizaţi pe această bază este suficient de ridicat.

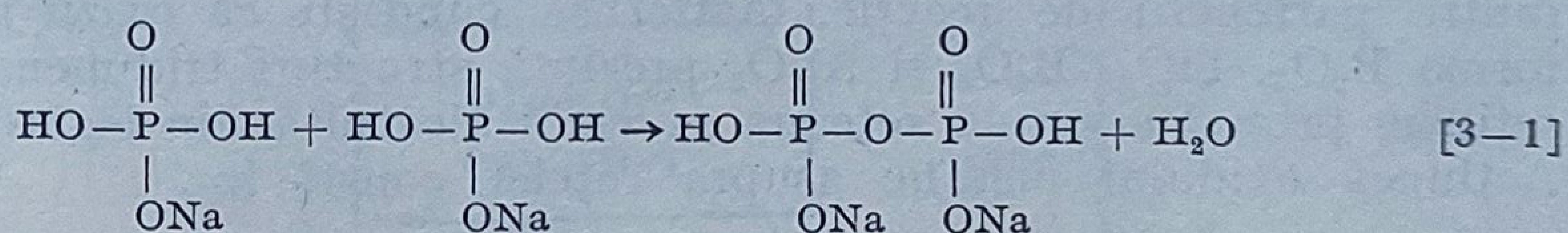
3.
METODE GENERALE DE SINTEZĂ A COMPUŞILOR MACROMOLECULARI ANORGANICI

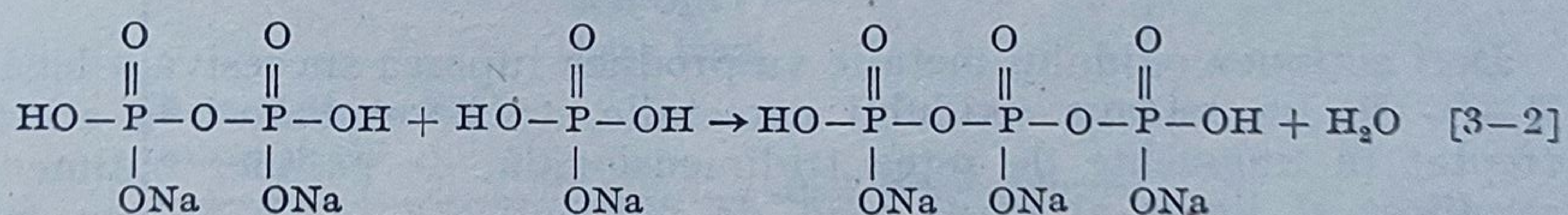
Sinteza compuşilor macromoleculari anorganici se bazează pe cele două procese fundamentale ale chimiei macromoleculare — polimerizarea şi policondensarea. Întrucît mai numeroşi sînt polimerii preparaţi pe a doua cale, în succinta expunere privind metodele de obţinere a polimerilor anorganici, se va porni de la reacţia de policondensare, redată prin cîteva variante principale.

3.1. PROCESELE DE CONDENSARE LA TEMPERATURI ÎNALTE

La baza acestui proces stau două tipuri de interacţiuni fundamentale — condensarea şi reacţiile în fază solidă.

Reacţia de condensare se realizează supunînd acţiunii temperaturilor înalte specii moleculare identice sau diferite şi este însoţită desigur de eliminarea moleculelor mici. Deshidratarea fosfatului monosodic este un exemplu de reacţie între molecule de acelaşi fel:





Teoretic, prin eliminarea moleculelor mici, de apă, reacţia poate fi continuată pînă la obţinerea lanţurilor de poli(fosfat de sodiu) infinit de lungi. Practic dimensiunile acestora se reglează prin factori fizici sau chimici.

Obţinerea poli(clorurilor de fosfonitril) cu grade mici de polimerizare este un exemplu de reacţie de condensare decurgînd între specii moleculare

diferite. Ea se desfăşoară între pentaclorura de fosfor şi clorura de amoniu, în stare solidă, la temperatura de 145° [16]:



$$PCl_5 + NH_4Cl \rightarrow PNCl_2 + 4HCl \qquad [3-3]$$

J. E. Proctor [17], consideră că reacţia este mai complicată, prima sa etapă putînd fi exprimată prin:



$$PCl_5 + NH_4Cl \rightarrow NH_4PCl_6 \qquad [3-4]$$

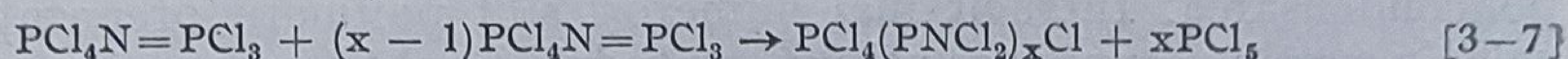
Produsul este instabil, se decompune prin eliminări succesive de HCl transformîndu-se într-un nou intermediar: $NH{=}PCl_3$, condensarea fiind posibilă pe trei căi:



$$NH{=}PCl_3 + (x-1)NH{=}PCl_3 \rightarrow (PNCl_2)_x + xHCl \qquad [3-5]$$



$$NH{=}PCl_3 + PCl_5 \rightarrow PCl_4N = PCl_3 \qquad [3-6]$$



$$PCl_4N{=}PCl_3 + (x-1)PCl_4N{=}PCl_3 \rightarrow PCl_4(PNCl_2)_xCl + xPCl_5 \qquad [3-7]$$



$$PCl_4N{=}PCl_3 + (x-1)NH{=}PCl_3 \rightarrow PCl_4(PNCl_2)_xCl + xHCl \qquad [3-8]$$

Se constată că pe calea [3—5] produsul final este un polimer de forma $(PNCl_2)_x$, iar în celalalte două cazuri [3—6] şi [3—8] rezultă $PCl_4(PNCl_2)_xCl$. Ambele forme au putut fi izolate în condiţii specifice de lucru.

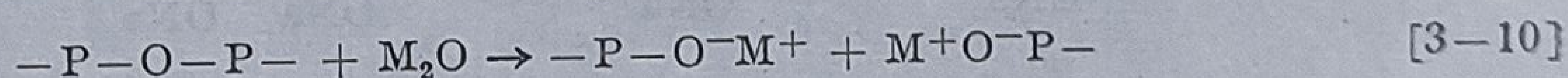
Se pot da numeroase exemple de reacţii decurgînd în stare solidă, caracteristice fiind cele dintre oxizii alcalini şi alcalinoteroşi cu SiO_2, B_2O_3 sau Al_2O_3. Ele se desfăşoară de asemenea la temperaturi ridicate. Formarea metasilicatului de calciu poate fi reprezentată prin:



$$CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3 \qquad [3-9]$$

Metasilicatul rezultă prin încălzirea la 700—1200°, în cuptoare cu cocs, a $CaCO_3$ cu bioxid de siliciu, în raporturi echimoleculare, ca produs secundar de reacţie rezultînd bioxidul de carbon.

Structura polimerilor obţinuţi este condiţionată hotărîtor de raportul dintre partenerii de reacţie. Astfel se cunoaşte că oxizii nemetalici de forma P_2O_5, SiO_2, B_2O_3 şi Al_2O_3 prezintă structuri tridimensionale. Dacă reţinem primul exemplu reţeaua sa va fi alcătuită din legături P—O—P. Acţiunea oxidului metalic asupra reţelei, constă în:



$$-P-O-P- + M_2O \rightarrow -P-O^-M^+ + M^+O^-P- \qquad [3-10]$$

Deci acţiunea oxidului metalic va produce ruperea succesivă a legăturilor P—O—P din reţeaua oxidului nemetalic, transformîndu-l în acest mod, treptat în fragmente de reţea tridimensională, de polimer bidimensional, ramificat şi liniar al cărui grad de polimerizare se va reduce continuu pînă la distrugerea totală a polimerului, care în ultimă instanţă se transformă în ioni PO_4^{3-} cantitativ echivalenţi cu $M^{\cdot\cdot}$.

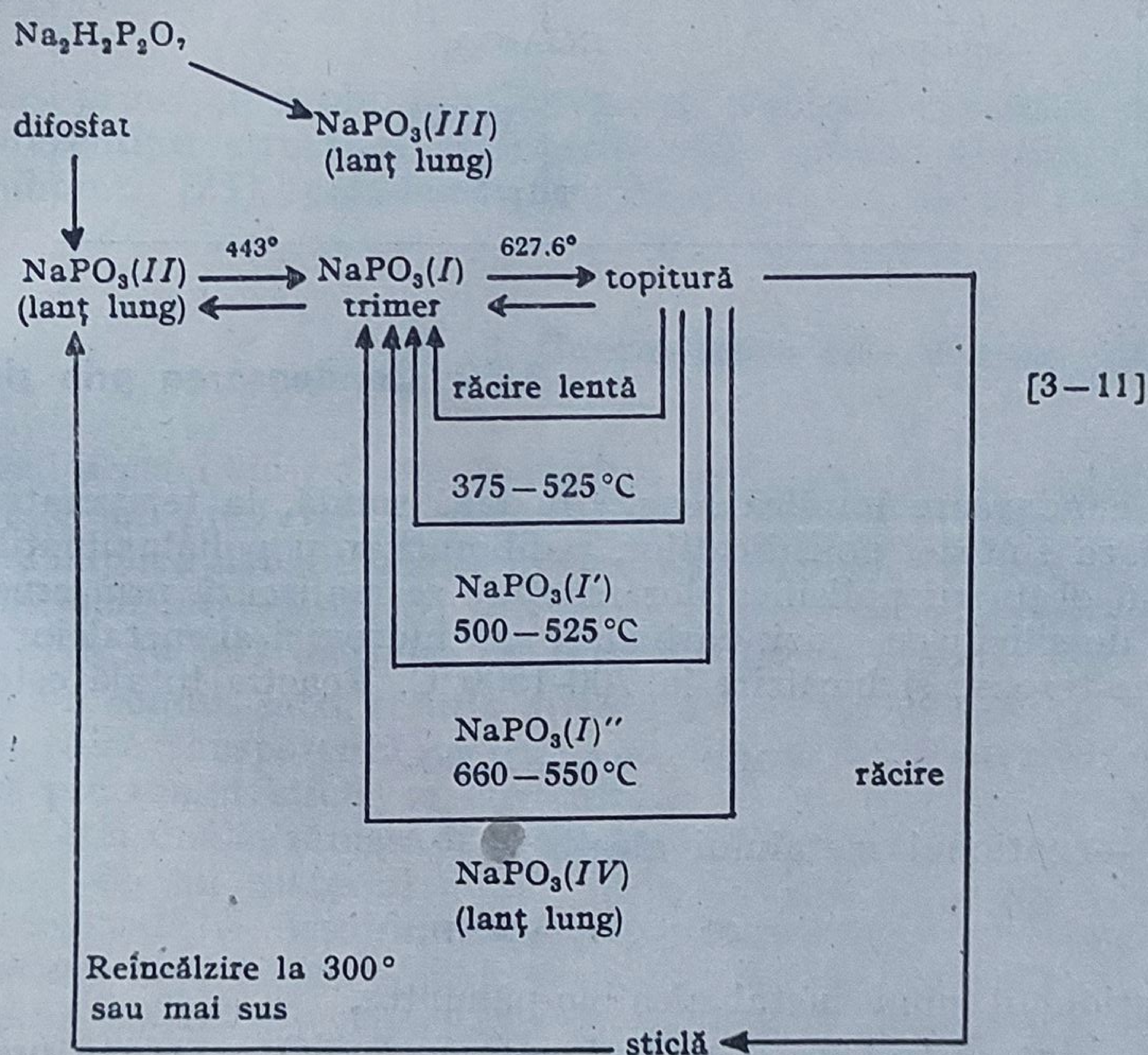
Atît condensarea, cît şi reacţiile în stare solidă se pot realiza prin metodele deshidratării, sinterizării, hidrotermică şi de cristalizare-topire.

Reţinem în continuare pentru concretizarea fiecăreia dintre metodele enumerate cîteva exemple mai reprezentative.

3.1.1. Condensarea prin deshidratare

Metodele de condensare prin procedeul deshidratării se bazează pe anhidrizarea sărurilor acizilor și au fost utilizate în principal pentru prepararea polifosfaților și ulterior extinse la polimerii arsenici, fosfoarsenici și silicați.

Un exemplu tipic este cel al preparării $NaPO_3$, capabil să existe în patru forme distincte (*I-IV*). $NaPO_3(I)$ este un trimetafosfat ciclic $Na_3P_3O_9$, cristalin, cu solubilitate extrem de mare în apă. Formele (*II*) și (*III*) există respectiv la temperaturi înalte și joase, sînt insolubile în apă și se cunosc sub denumirea de sarea lui M o d d r e l e. $NaPO_3(IV)$ — sarea lui K u r r o l prezintă solubilitate redusă și are structură fibroasă asemănătoare asbestului. Formele (*II-IV*) se pot obține sub formă de lanțuri lungi prin deshidratarea NaH_2PO_4 sau hidroxizilor corespunzători, trecînd prin faza de pirofosfat care ulterior suferă transformările sintetizate mai jos:



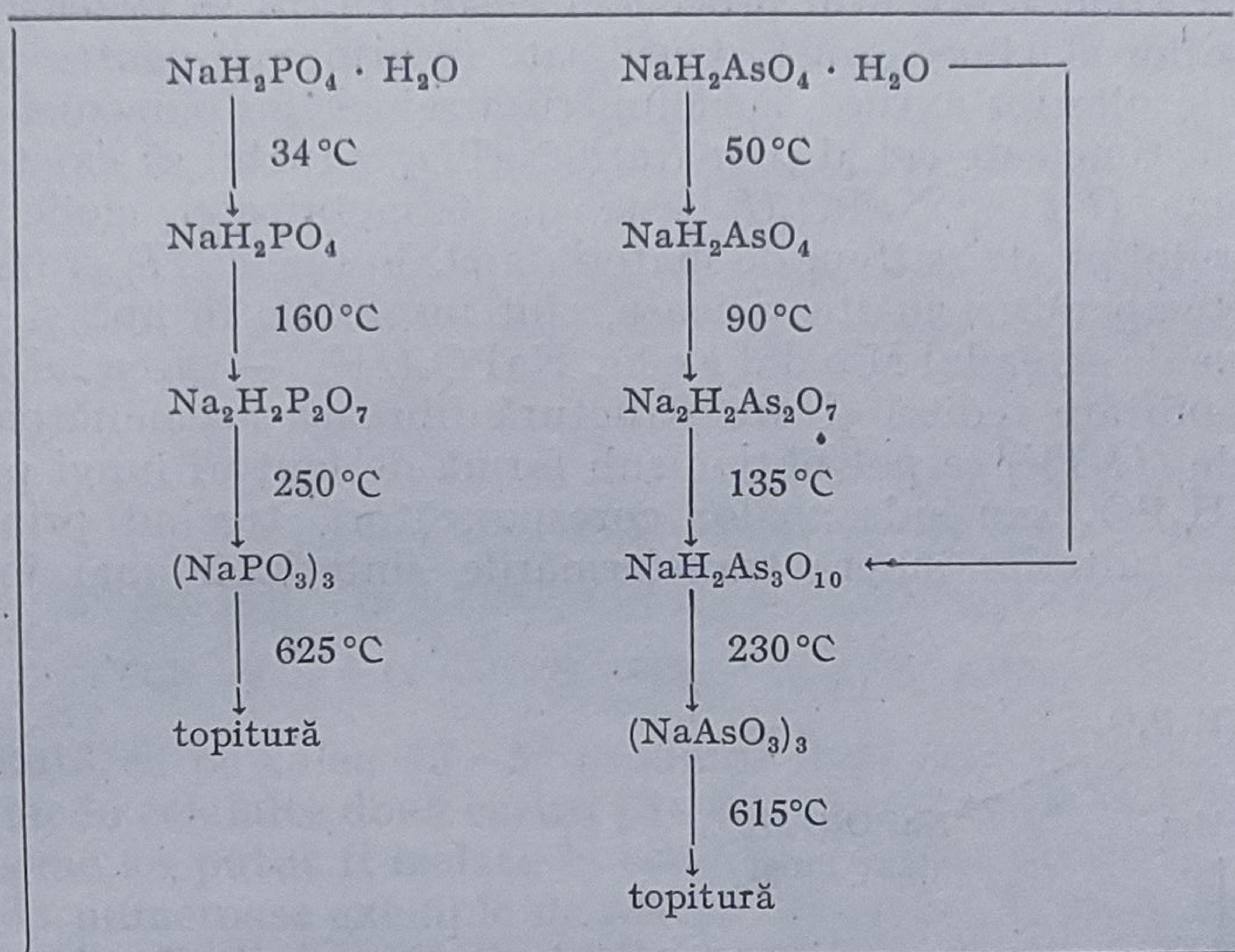
[3–11]

E. T h i l o și H. Z. G r u n z e [18] arată că factorii principali care dirijează aceste transformări sînt: existența vaporilor de apă în mediu, dimensiunea cationului și valența sa precum și excesul de acid fosforic.

Pe aceeași cale se pot obține și polimerii de arsen (tabela 16), fosfoarsen [19,20] sau siliciu [21,22].

Tabela 16

Deshidratarea ortoarseniatului monosodic comparativ cu a ortofosfatului monosodic [9]



3.1.2. Condensarea prin sinterizare

Această condensare implică reacţii în fază solidă, la temperaturi înalte şi stă la baza sintezei polisilicaţilor, poliboraţilor şi polialuminaţilor.

În scopul obţinerii polisilicaţilor reacţiile se realizează prin amestecarea bioxidului de siliciu cu oxizi, carbonaţi sau hidroxizi ai metalelor alcaline, sau alcalino-teroase şi încălzire la 700-1500 °C. Reacţia totală este:



$$M_2O + SiO_2 \rightarrow M_2SiO_3 \qquad [3-12]$$

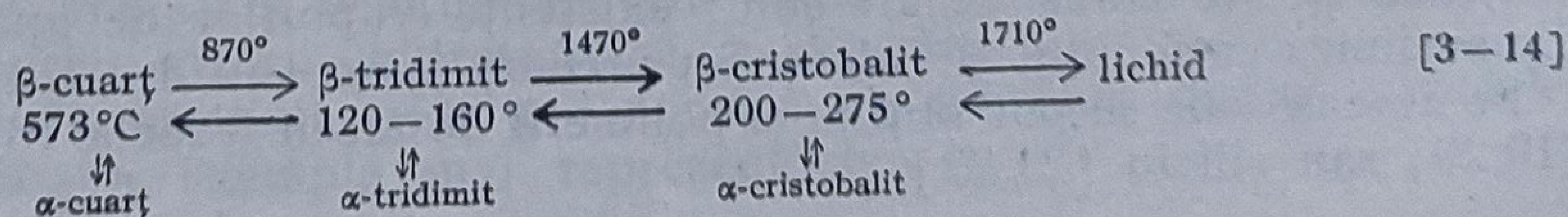
unde M^+ — cationul metalului alcalin,



$$MO + SiO_2 \rightarrow MSiO_3 \qquad [3-13]$$

M^{2+} — cation al unui metal alcalino-pămîntos.

În aceste sinteze trebuie să se ţină seama că SiO_2 se poate prezenta în mai multe forme cristaline, iar condiţiile de reacţie trebuie să se aleagă în conformitate cu forma utilizată:



Obţinerea polisilicaţilor din sisteme conţinînd Li_2CO_3, K_2CO_3 şi β-cuarţ a fost cercetată de către A. G. Repa [23]. El arată că sinteza decurge prin eliminarea ca produs secundar a bioxidului de carbon şi este hotărîtă în principal de raportul Na_2O/SiO_2, aşa cum rezultă din tabela 17 în care sînt trecute şi temperaturile la care are loc formarea polisilicatului comparativ cu cele termodinamic calculate.

Tabela 17

Reacţii de bază la formarea silicaţilor prin sinterizare [9]

Reacţia	Temperatura calculată °C	Temperatura experimentală °C
$2Na_2CO_3 + SiO_2 \rightarrow Na_4SiO_4 + 2CO_2$	598	—
$Na_2CO_3 + SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3 + CO_2$	300	320
$Na_2CO_3 + 2SiO_2 \rightarrow Na_2Si_2O_5 + CO_2$	187	320

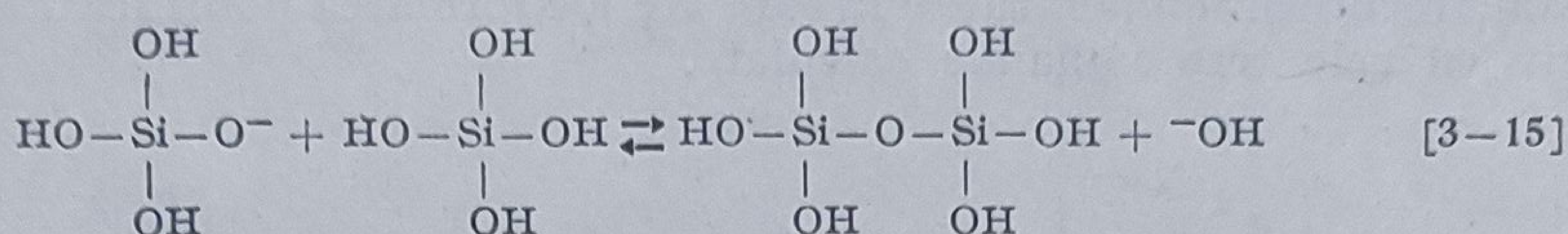
Pe acelaşi principiu se obţin poligermanaţi plecînd de la oxizii elementului (GeO_2) prezentînd structură tridimensională infinită asemănătoare SiO_2 [24], poliboraţi [25], polialuminaţi [26].

3.1.3. Condensarea prin metoda hidrotermică

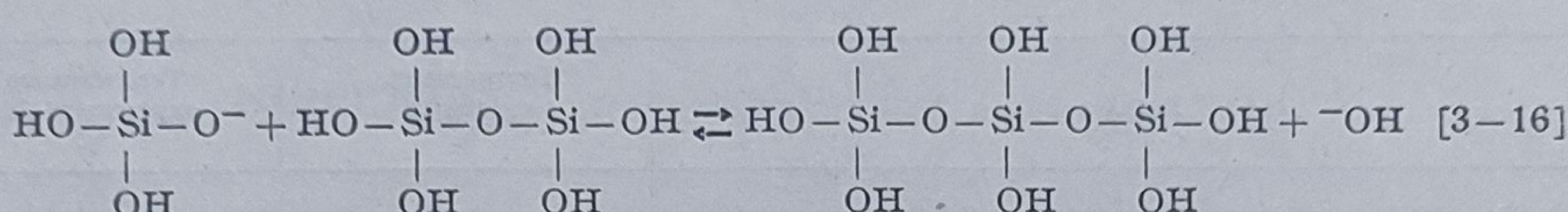
Principiul acestei sinteze este încălzirea soluţiilor apoase ale reactanţilor în autoclave sub presiune. Spre deosebire de procedeul anterior, de sinterizare, care implică sisteme binare în acesta se utilizează amestecuri ternare. Cîteva concluzii interesante cu privire la transformarea sistemului H_2O—Na_2O—SiO_2 au fost obţinute de către I. Fridman [27].

Sinteza s-a condus între soluţia diluată a unei halogenuri alcaline (NaF) şi sticla de silice transparentă, ca sursă de siliciu, la temperatura de 400 °C. În timpul procesului sticla se devitrifiază şi se transformă parţial în α-cuarţ. Soluţia finală, rămasă în autoclavă conţine ionii halogenurii utilizate, alături de un material amorf. Prin evaporarea soluţiei, eliberarea ionilor halogenaţi şi deshidratarea reziduului rezultă un material amorf şi cuarţ atunci cînd aceste operaţii se conduc la temperaturi inferioare celei de tranziţie a cuarţului în cristobalit, sau dacă temperaturile sînt superioare, se obţine cristobalit şi material amorf. Sinteza hidrotermică este sensibil influenţată de *p*H-ul mediului, formarea α-cristobalitului şi α-cuarţului fiind condiţionată de prezenţa ionilor de hidroxil în soluţie. Conducînd depolimerizarea sticlei la *p*H mai mare decît 7 rezultă ioni $H_3SiO_4^-$, iar la *p*H = 10-12 $H_2SiO_4^{2-}$ care asigură respectiv transformarea la α-cristobalit sau α-cuarţ. Pe baza acestei constatări a fost posibilă formularea mecanismului sintezei hidrotermice, în baza căreia α-cuarţul ar rezulta prin auto-

polimerizarea ionului $H_2SiO_4^{2-}$, sau a formei sale hidratate $Si(OH)_6^{2-}$, iar α-cristobalitul prin copolimerizarea $H_3SiO_4^-$ cu molecule de acid monosilicic nedisociat, la un $pH=7-9$:



[3–15]



[3–16]

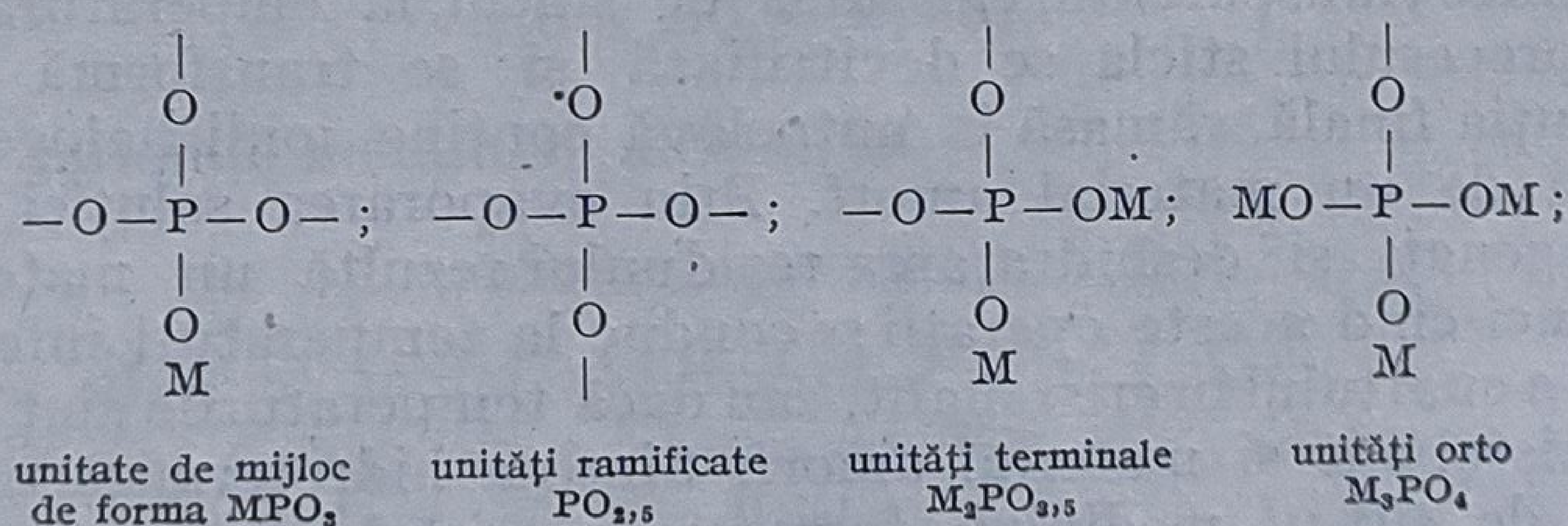
Un mecanism similar a fost propus de către K. D. Aschley şi W. B. Ionnes pentru polimerizarea acidului silicic la temperatura de 25° [28].

E. R. Schaw şi colab. sintetizează pe cale hidrotermică poligermanaţi de forma $Na_3HGe_7O_{16} \cdot 4H_2O$ şi $Na_2Ge_4O_9$ [29]. În acelaşi mod este posibilă formarea hidraluminaţilor şi boraţilor.

3.1.4. Condensarea prin topire-cristalizare

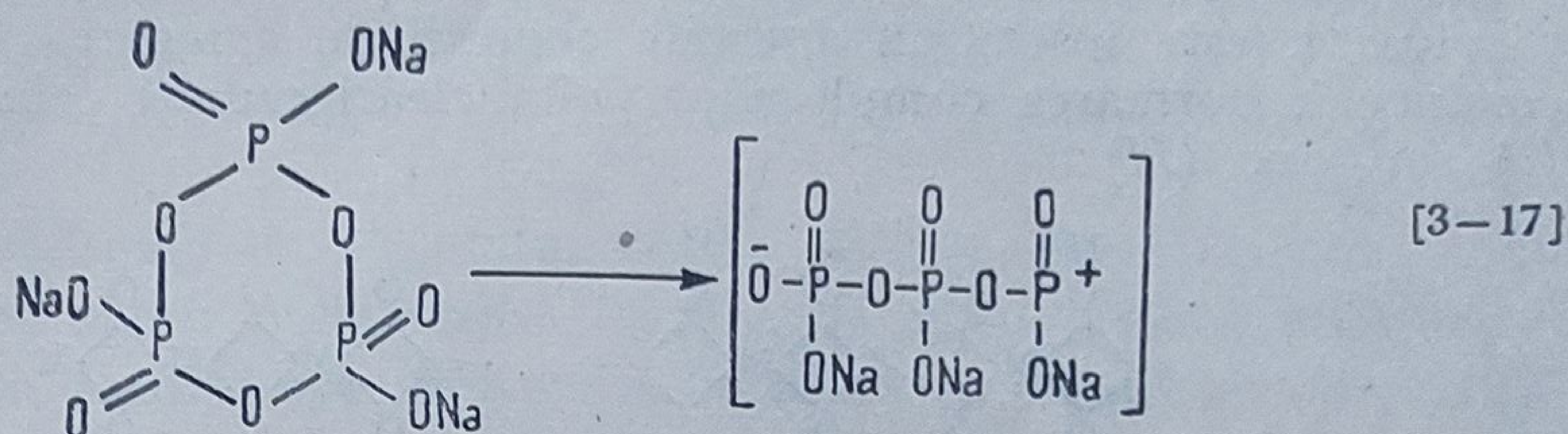
Un model este obţinerea $NaPO_3(IV)$ din topitura fosfatului de sodiu la temperaturi mai mari de 627,6°C, supusă procesului de recristalizare.

Topiturile fosfaţilor pot fi considerate ca sisteme în care continuu se rup şi se refac legături de tip P-O-P, favorizînd apariţia unei varietăţi de unităţi structurale ca:



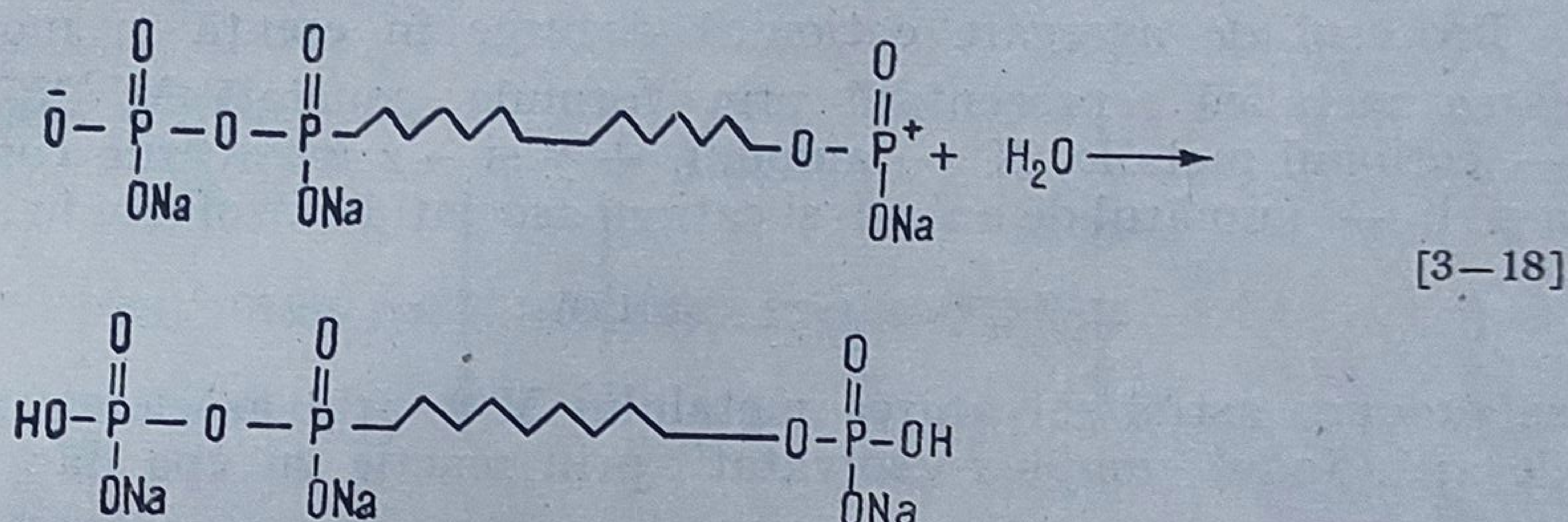
Proporţia dintre ele depinde de raportul M_2O/P_2O_5. Cînd acesta este subunitar predomină unităţi de mijloc, ramificate şi terminale, iar cînd este 1 există unităţi de mijloc şi finale; distribuţia lor fiind de asemenea determinată de temperatură şi presiunea vaporilor de apă.

A. Winkler și E. Thilo sugerează o structură ciclică pentru metafosfatul de sodiu $(NaPO_3)_3$ capabilă să se desfacă în lanțuri liniare, apte de polimerizare:



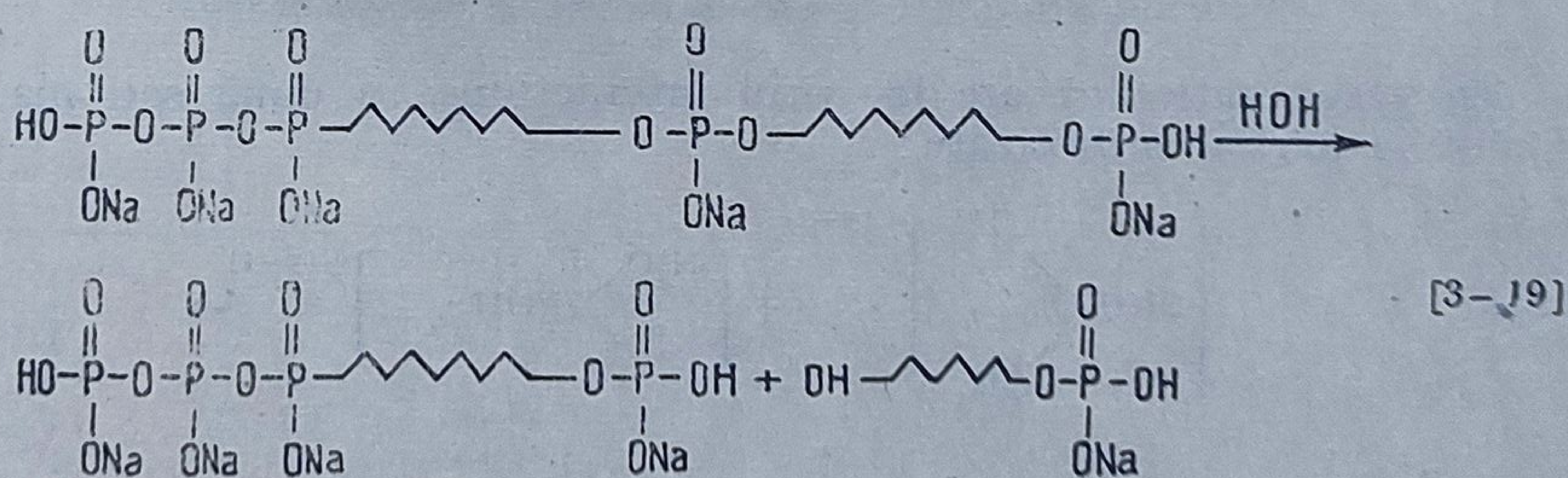
[3–17]

Întreruperea poate avea loc prin interacțiuni cu ionii rezultați prin ionizarea apei:



[3–18]

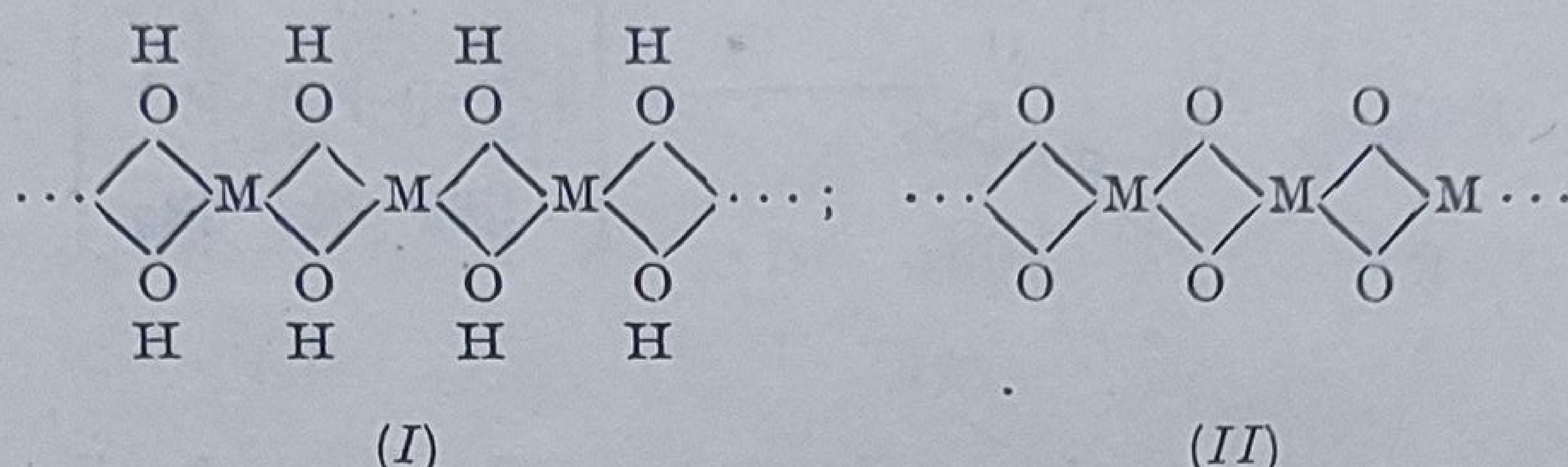
Pe de altă parte vaporii de apă pot iniția o reacție de hidroliză, care să contureze creșterea lanțurilor la dimensiuni mari:



[3–19]

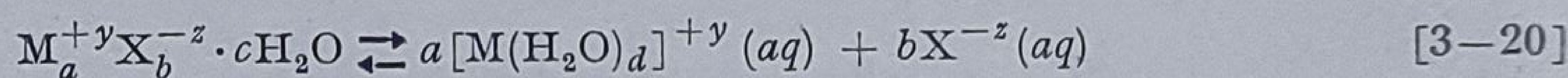
3.2. AGREGAREA CATIONICĂ ÎN SOLUŢIE

Procesul de dizolvare a sărurilor metalelor, mai ales în apă, dar şi în alţi dizolvanţi, este însoţit în anumite condiţii de agregarea cationică, care conduce la formarea complecşilor polinucleari reuniţi prin punţi hidroxo (*I*) sau oxo (*II*):



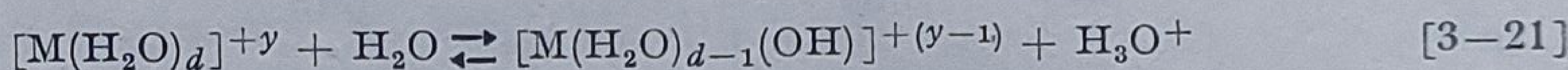
Deşi complecşii formaţi conţin doar grupe capabile să interacţioneze, există totuşi posibilitatea apariţiei mai multor centre de legare, numeric determinate de numărul de coordinaţie al metalului.

Procesul de agregare cationică decurge în esenţă în modul următor: sarea metalică reprezentată prin formula generală $M_a^{+y}X_b^{-z}cH_2O$ (M — — cationul metalic, X — anionul, +y şi −z încărcările corespunzătoare, a şi b — numărul de anioni şi cationi asociaţi la dizolvare în apă formează:



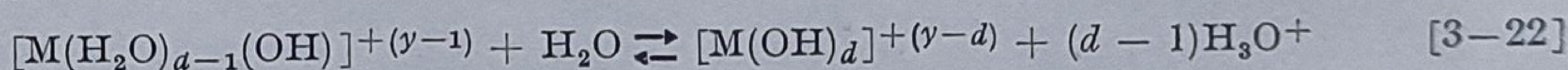
$$M_a^{+y}X_b^{-z}\cdot cH_2O \rightleftarrows a[M(H_2O)_d]^{+y}(aq) + bX^{-z}(aq) \quad [3-20]$$

se produce astfel solvatarea metalului M^{+y} prin asocierea cu d molecule de apă. Ionul complex „solvatat" prin reacţie cu apa dă:



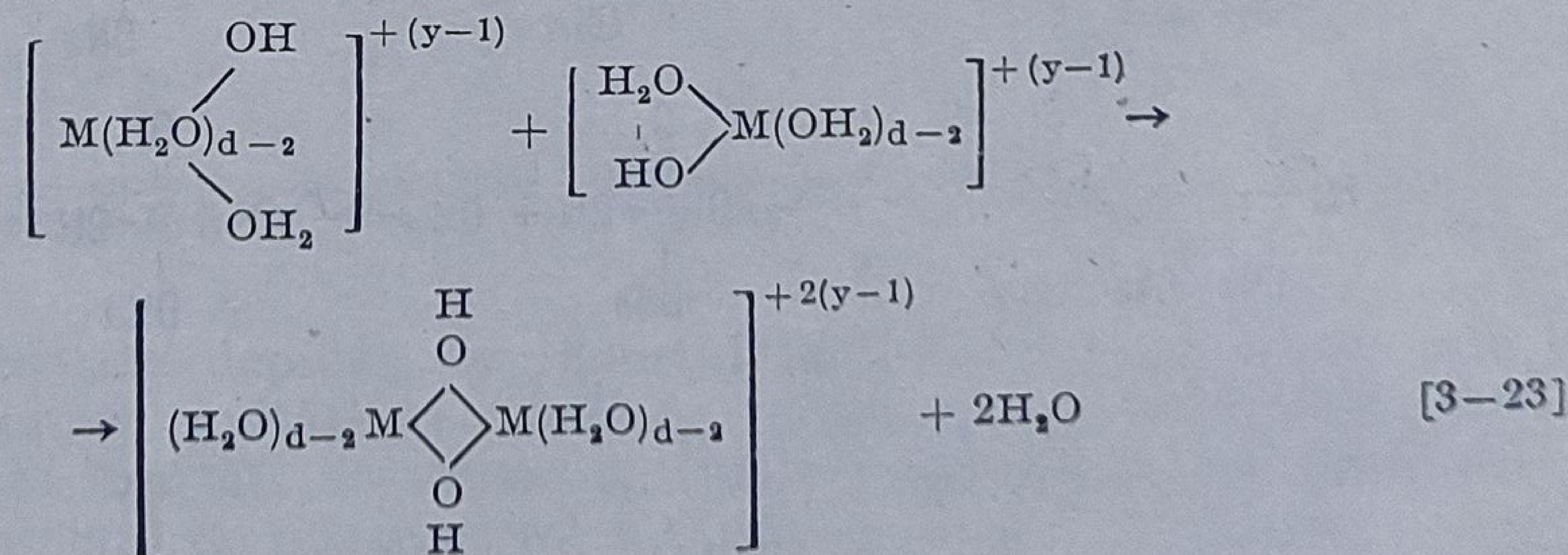
$$[M(H_2O)_d]^{+y} + H_2O \rightleftarrows [M(H_2O)_{d-1}(OH)]^{+(y-1)} + H_3O^+ \quad [3-21]$$

În această fază cationul solvatat transferă un proton, transformînd apa într-un ion de hidroniu, proces ce continuă pînă cînd întreaga cantitate de apă coordinată la metal suferă pierderea protonului:



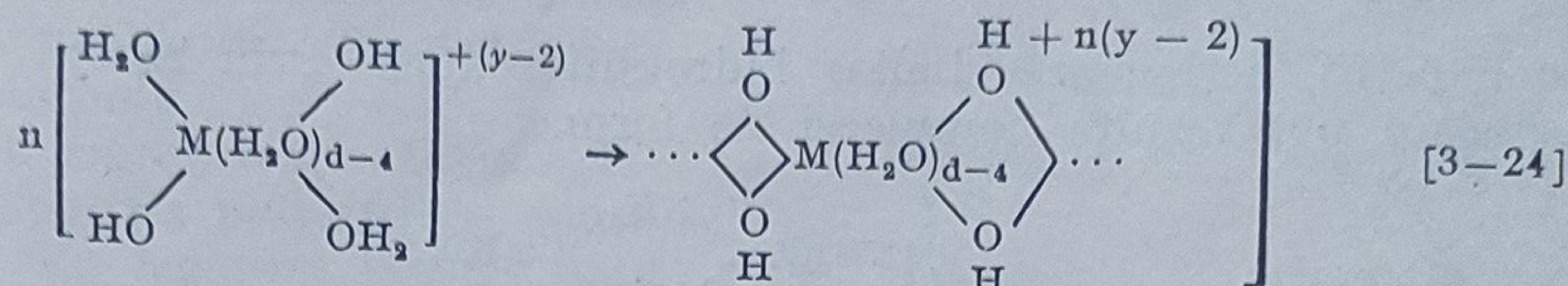
$$[M(H_2O)_{d-1}(OH)]^{+(y-1)} + H_2O \rightleftarrows [M(OH)_d]^{+(y-d)} + (d-1)H_3O^+ \quad [3-22]$$

Agregarea cationică are loc prin interacţiunea a două sau mai multe molecule parţial hidrolizate:

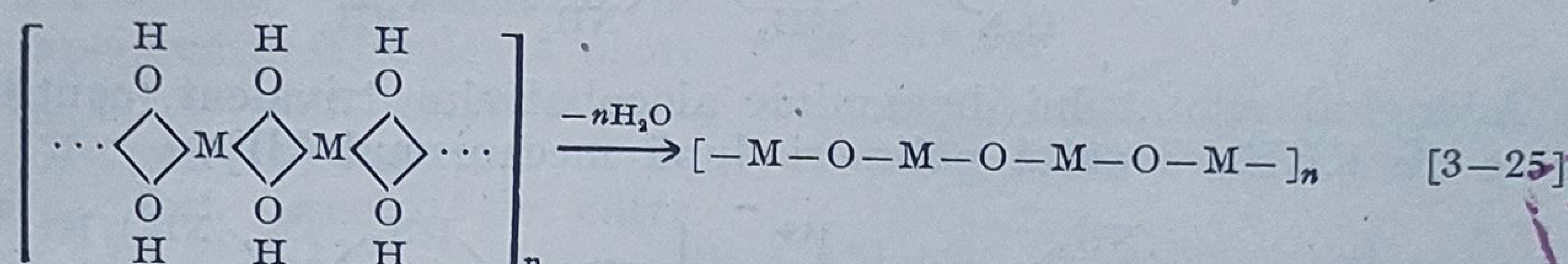


[3–23]

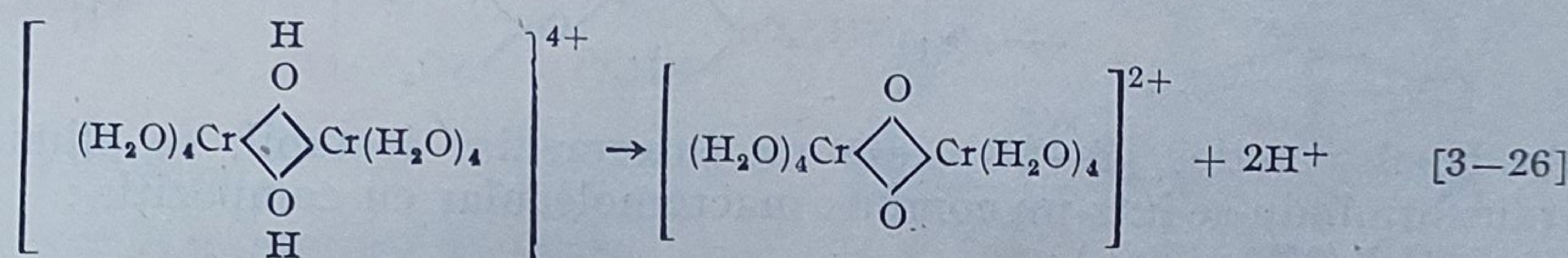
unităţi dinucleare legate hidroxo, cresc ulterior transformîndu-se într-un complex polinuclear:


[3-24]

Solurile de hidroxid de aluminiu, beriliu, thoriu, titan, zirconiu, crom conţin astfel de specii polinucleare unite prin punţi dionice (dihidroxo), care ulterior, în condiţii specifice se modifică fie în sensul pierderii moleculelor de apă între punţi vecine, formînd punţi M-O-M:


[3-25]

fie a protonilor [30]:


[3-26]

În tabela 18, se prezintă cationi capabili de agregare ionică, clasificaţi în funcţie de starea de oxidare. Dintre aceştia Ce^{IV}, Fe^{III}, V^{III} se transformă doar în dimeri, Be^{III} generează trimeri, iar B^{III} specii cu grade de polimerizare 5,6, atunci cînd se lucrează la *p*H mare.

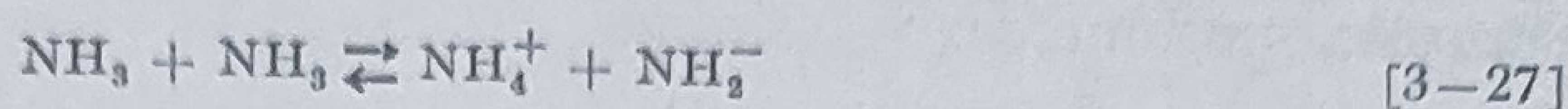
Tabela 18

Cationi metalici favorizînd procese de agregare ionică [9]

Starea de oxidare	Ioni metalici
I	Ni, Hg, Co, Be, Cu, Sn, Pb
III	In, Ga, Sc, La, Co, Rh, Fe, Bi,
IV	Zr, Hg, Th, U, Pu, Ru, Nb, Ti, V (ca în VO^{2+}), Ce
V	Pa, Pu, (ca în PuO_2^+), Np (ca în NpO_2^+)
VI	U (ca în UO_2^{2+}), Np (ca în NpO_2^{2+}), Pu (ca în PuO_2^{2+})

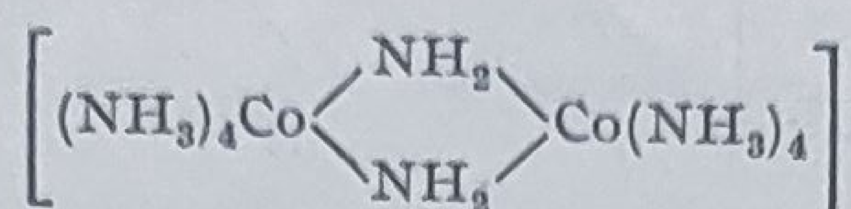
Reţinem în continuare cîteva exemple de agregare cationică decurgînd în solvenţi neapoşi (amoniac lichid, alcooli anhidri):

Ionizarea amoniacului lichid poate fi cuprinsă în reacţia:

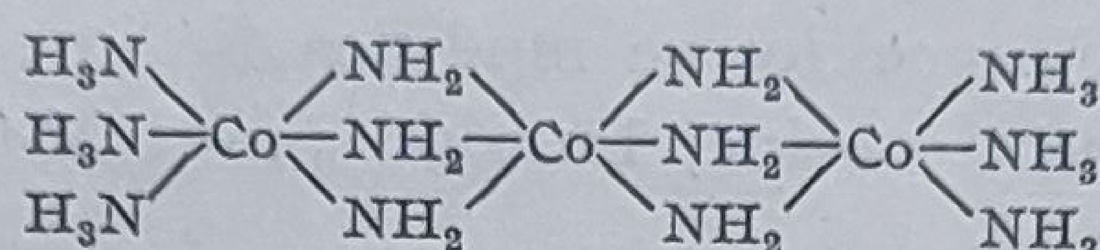


$$NH_3 + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^- \qquad [3-27]$$

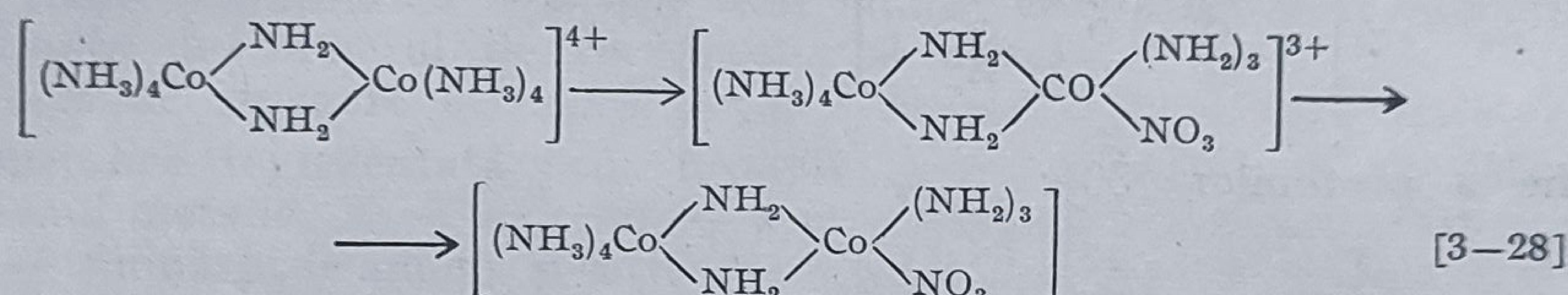
ionii NH_2^-, acţionează similar hidroxililor apei. Prin reacţii analoge cu cobaltul pot rezulta complecşi de forma:



instabili, care prin pierderea a patru molecule de amoniac, precipită sub formă macromoleculară.

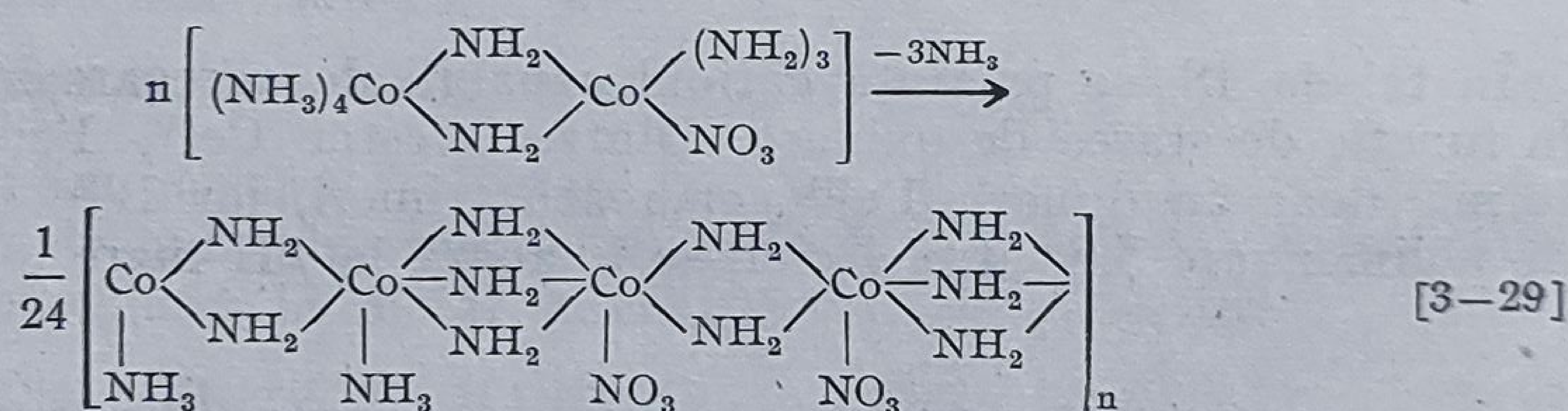


Adăugînd azotatului hexaminic al cobaltului trivalent, cantităţi adecvate de KNH_2, rezultă polimeri după mecanismul [31]:



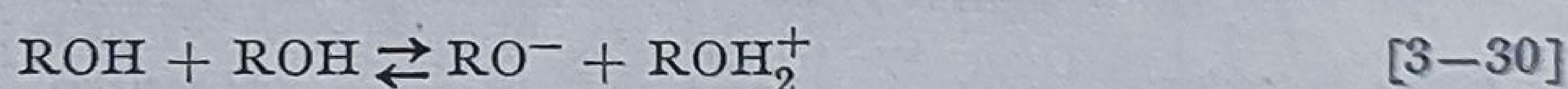
[3—28]

Produsul reacţiei [3—28] este un intermediar instabil, ce elimină NH_3 transformîndu-se într-un compus macromolecular cu compoziţia: $Co_2(NH_2)_5(NH_3)(NO_3)$:



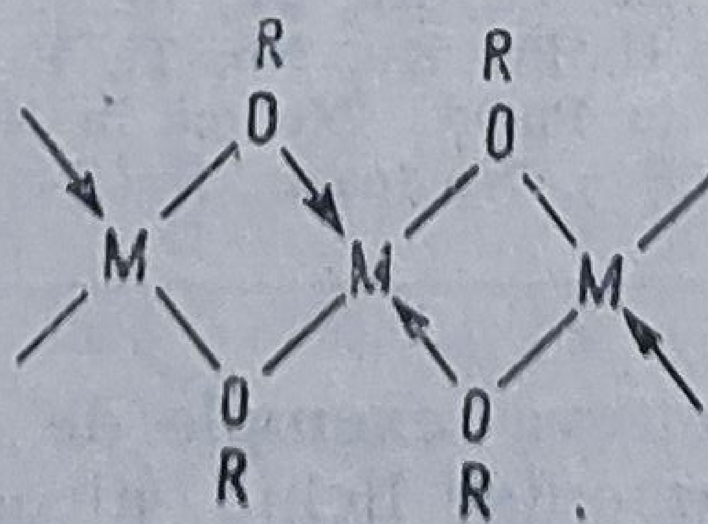
[3—29]

Lucrînd cu alcooli anhidri, ionizarea are drept rezultat:



$$ROH + ROH \rightleftarrows RO^- + ROH_2^+ \qquad [3-30]$$

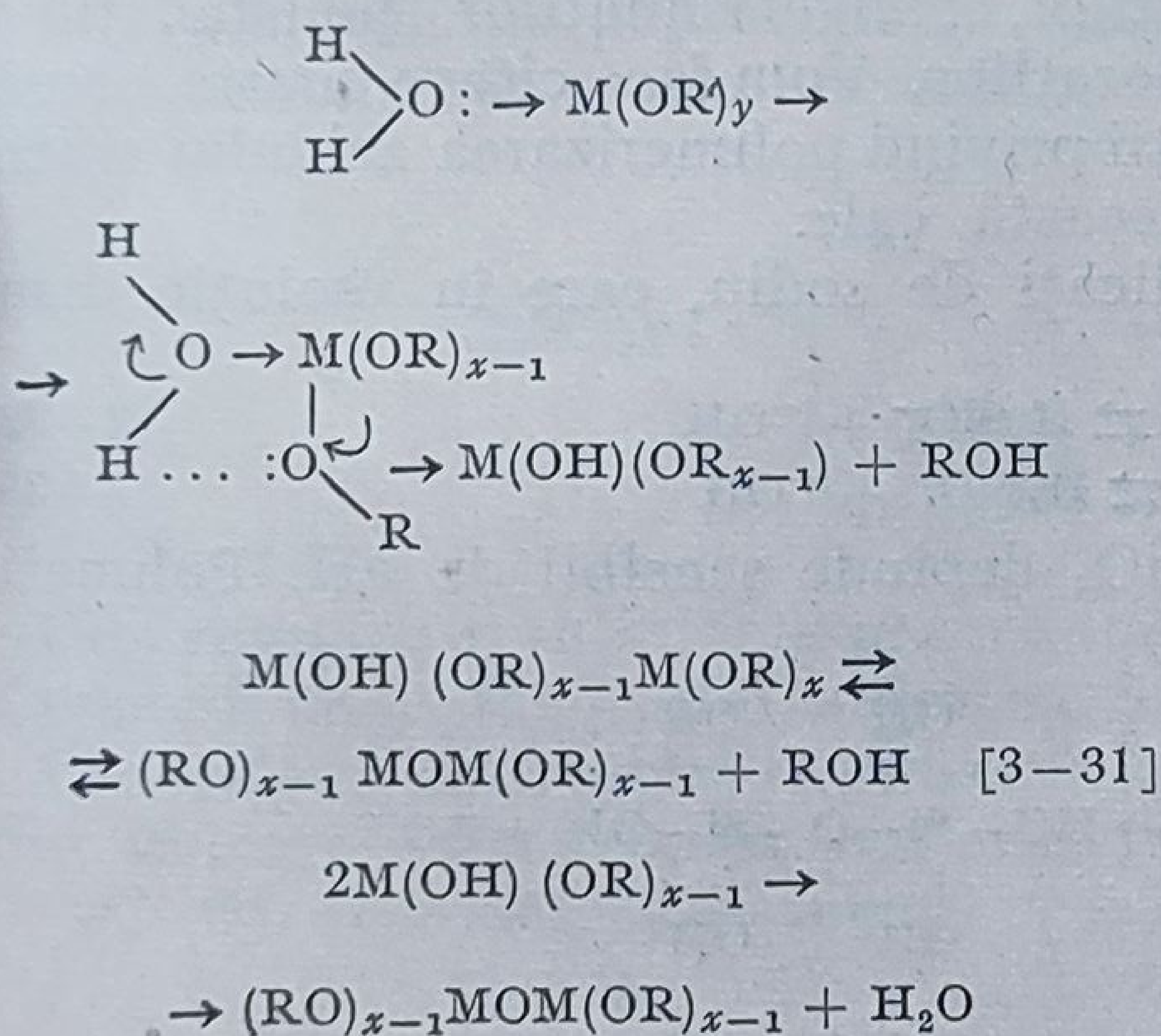
În acest caz se formează specii polinucleare, conţinînd punţi RO, de forma:



Cercetările în acest domeniu au fost dezvoltate de D. C. B r a d l e y care a preparat alcoxizi de titan, hafniu, ceriu, niobiu, tantal, fier, uraniu și plutoniu.

În sfîrșit, agregarea cationică favorizează apariția polimerilor, conținînd punți de legătură mixte: oxid metal-alcoxidice, oxometal — hidroxoamidice sau metal — alcoxiamidice.

Prima categorie corespunde formulei generale $MO_x(OR)_y$, reprezintă polimeri extrem de sensibili la acțiunea apei, care reticulează ușor, trecînd în forme caracteristice prin legătura M-O-M. Mecanismul obținerii lor a fost discutat de către D.C. B r a d l e y [31]:



$$H_2O: \rightarrow M(OR)_y \rightarrow$$

$$\rightarrow H\!-\!O \rightarrow M(OR)_{x-1};\quad H \ldots :O(R) \rightarrow M(OH)(OR_{x-1}) + ROH$$

$$M(OH)(OR)_{x-1}M(OR)_x \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows (RO)_{x-1}MOM(OR)_{x-1} + ROH \quad [3-31]$$

$$2M(OH)(OR)_{x-1} \rightarrow$$

$$\rightarrow (RO)_{x-1}MOM(OR)_{x-1} + H_2O$$

Un proton din molecula apei interacționează cu oxigenul grupei alcoxi formînd o legătură de hidrogen, un rearanjament electronic asigură eliminarea unei molecule de alcool, iar hidroximetalalcoxidul format, reacționează mai departe în sensul eliminării moleculelor mici și conduce la obținerea polimerului.

În figurile 19-22 se redau schemele structurale ale cîtorva compuși macromoleculari astfel obținuți.

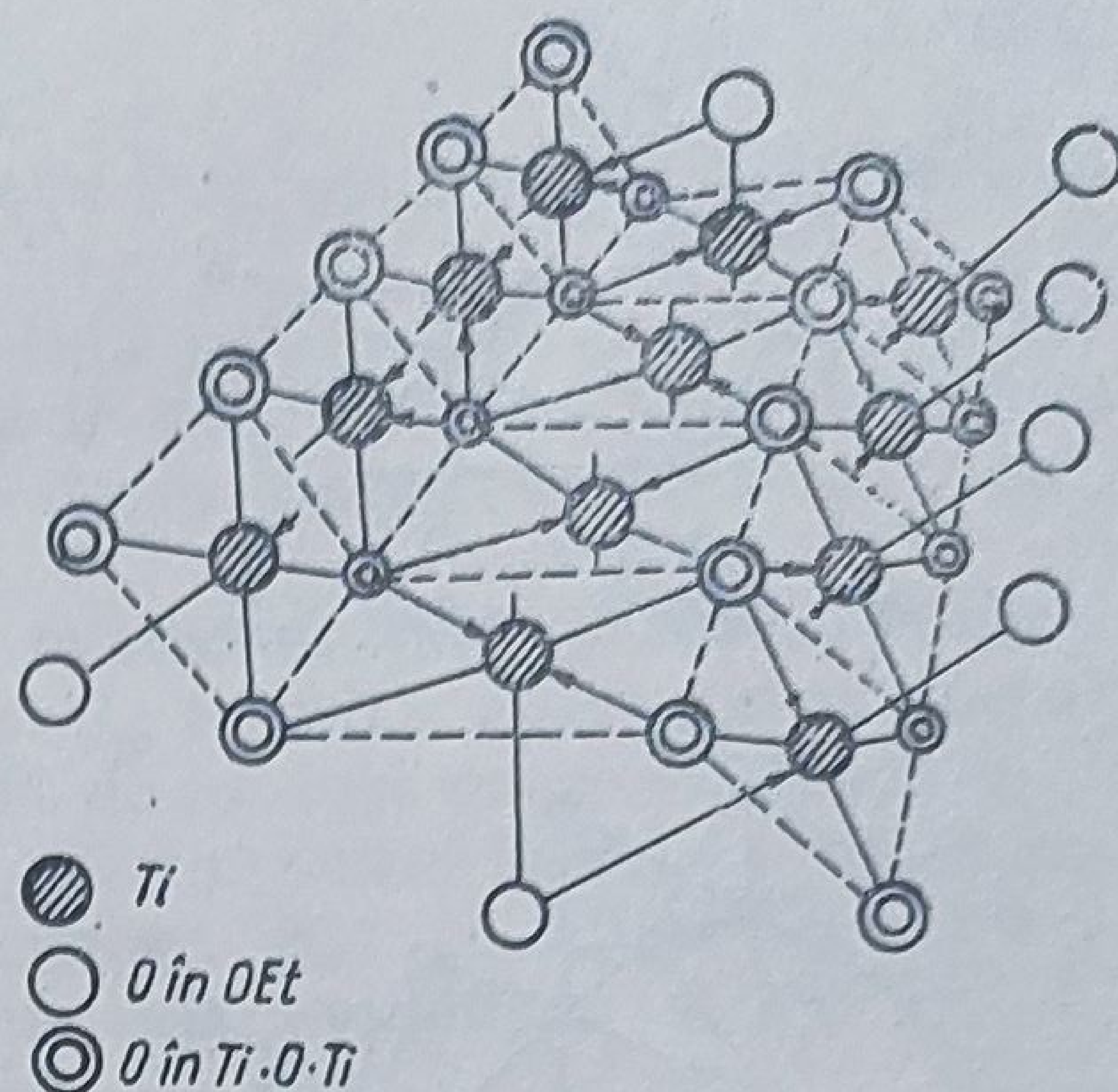


Fig. 19 Structura polimerului $Ti_{3(x+1)}O_{4x}(OEt)_{4(x+3)}$ [9]

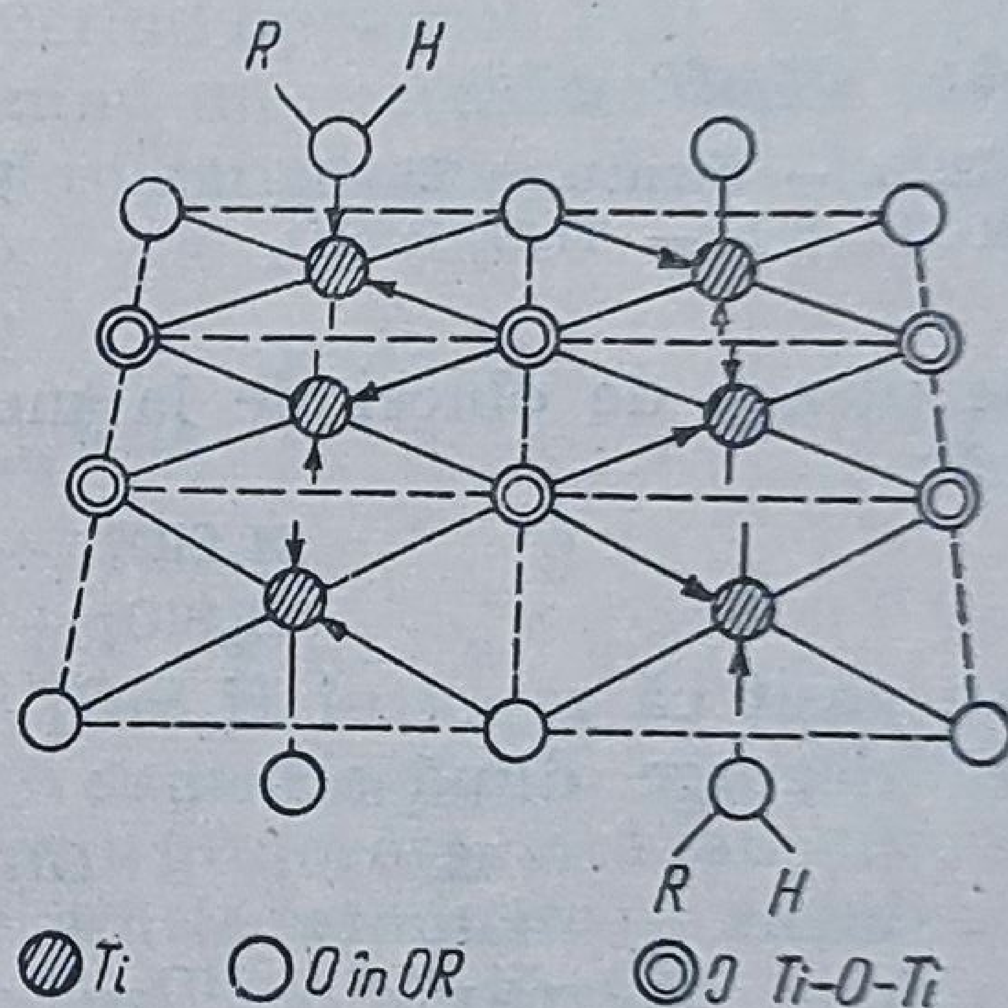


Fig. 20 Structura $Ti_6O_6(OR)_{12}(ROH)_6$ [9]

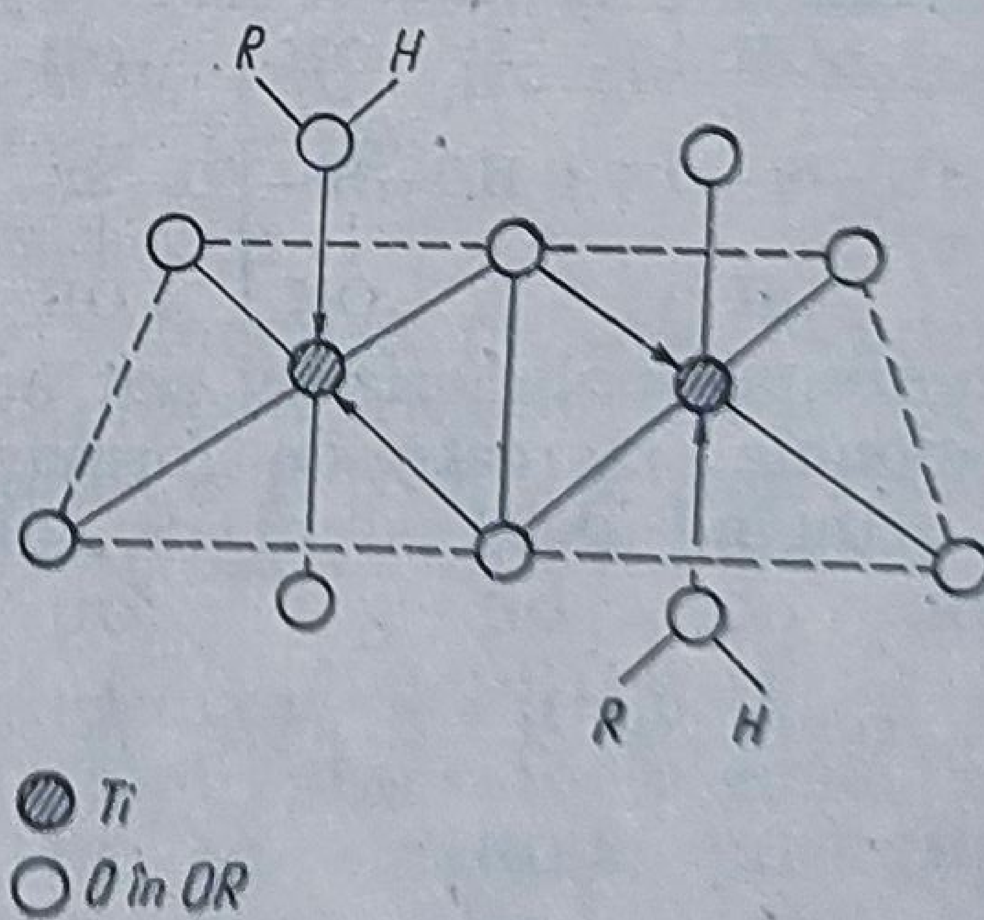


Fig. 21 Structura $Ti_2(OR)_8 \cdot 2ROH$ [9]

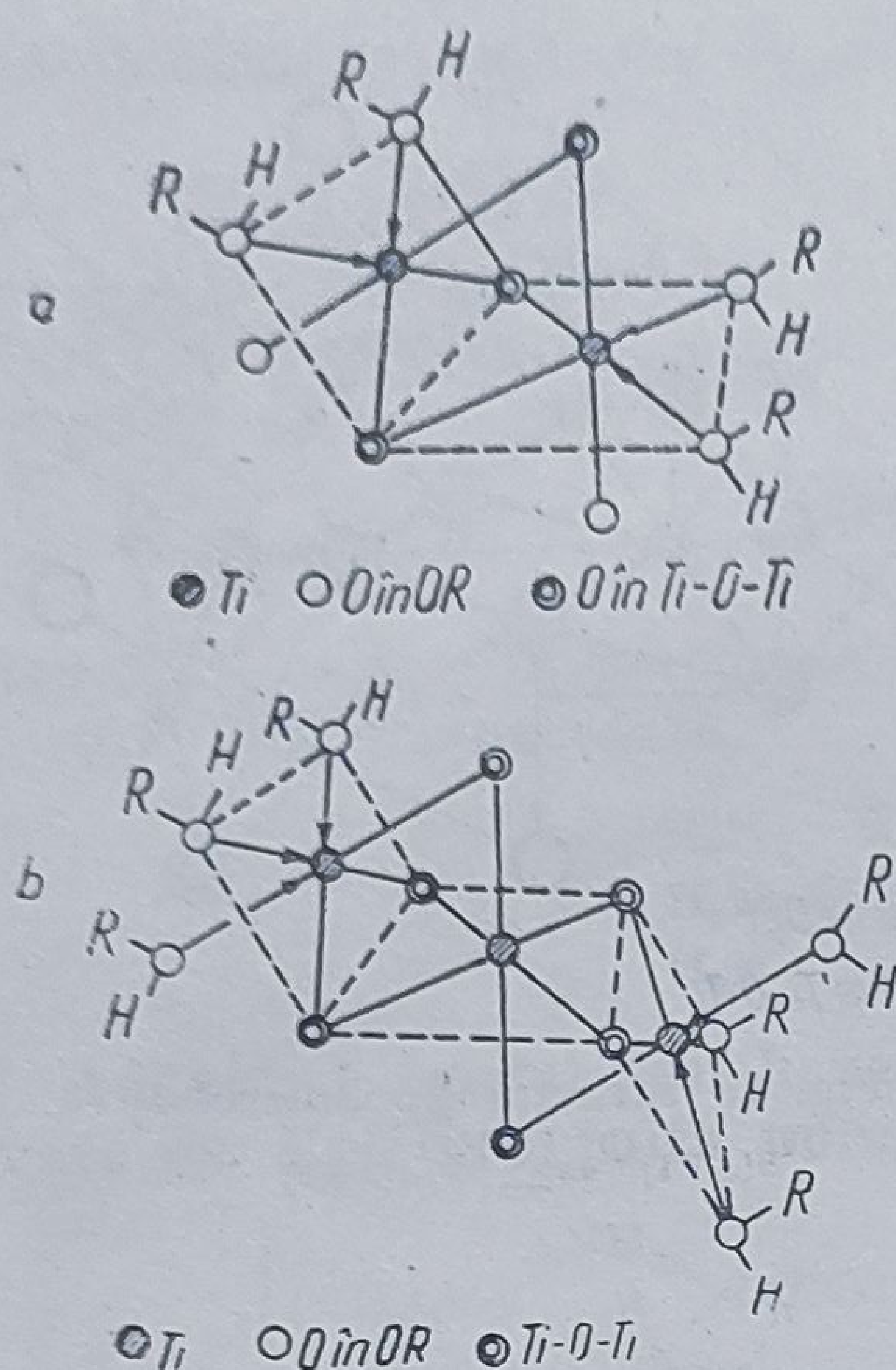
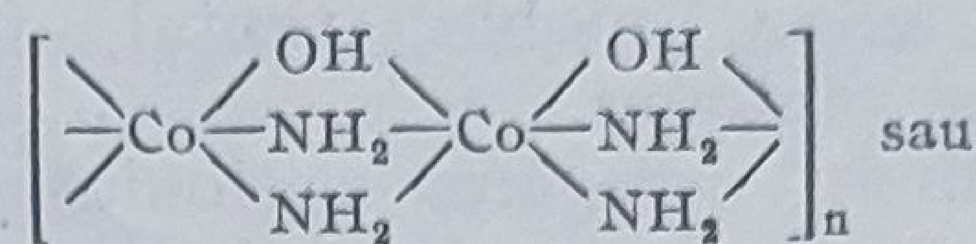
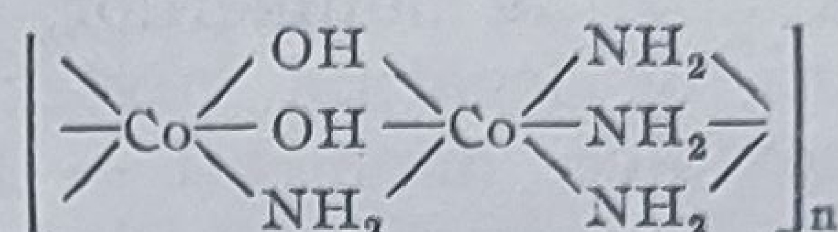


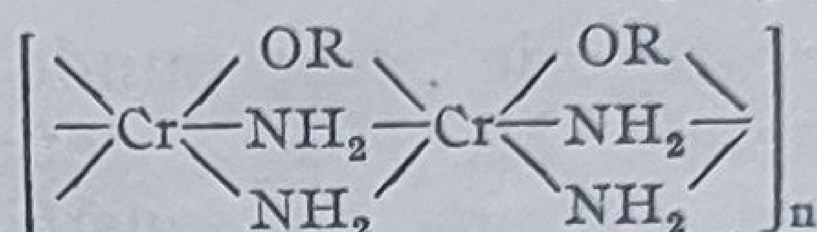
Fig. 22 *a* — Structura $Ti_2(O_3(OR)_2 \cdot (ROH)_4$; *b* — $Ti_3O_6(ROH)_6$ [9]

Produse cu punţi mixte hidroxilice şi aminice s-au realizat în cazul cobaltului, spre exemplu [32]:





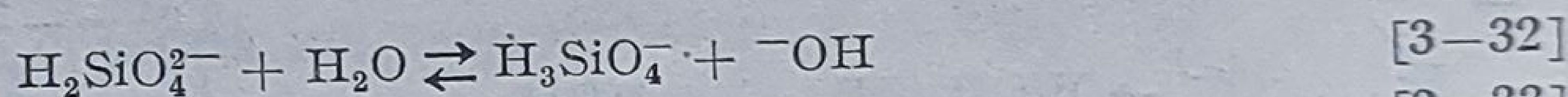
sau metal — alcoxiamidice [33]:



3.3. AGREGAREA ANIONICĂ ÎN SOLUŢIE

Agregarea anionică permite sinteza polisilicaţilor, poligermanaţilor, polistanaţilor, poliboraţilor. Vom face cîteva scurte consideraţii privind polimerizarea acidului silicic pe această cale.

Se pleacă de obicei de la metasilicaţi de sodiu, care în soluţie disociază:

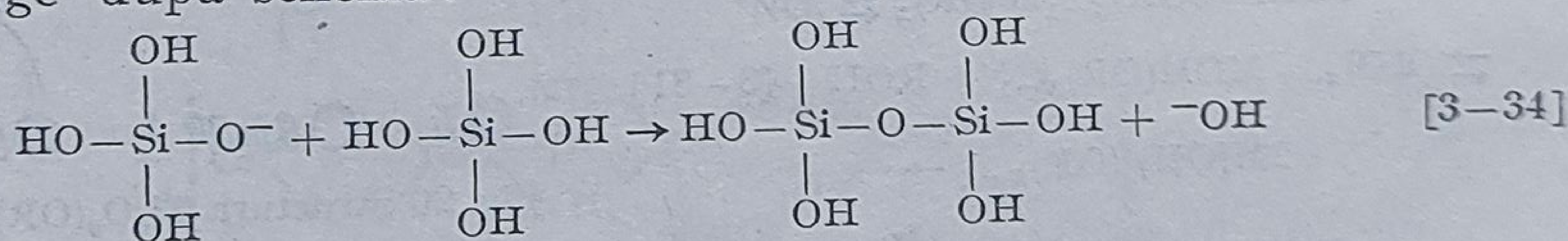


$$H_2SiO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows H_3SiO_4^- + {}^-OH \quad [3-32]$$

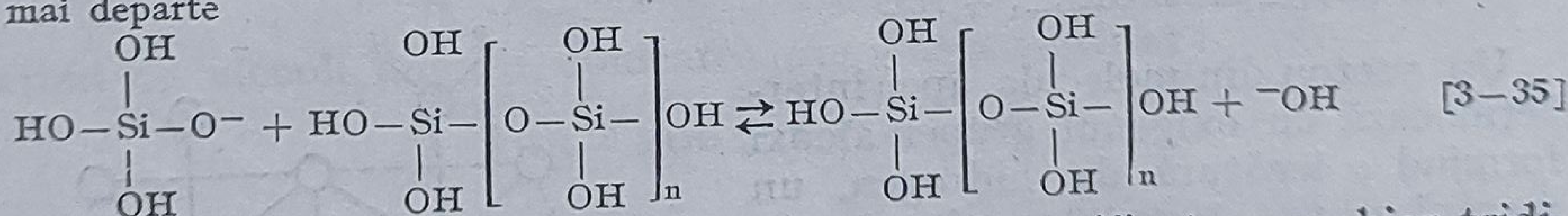


$$H_3SiO_4^+ + H_2O \rightleftarrows H_4SiO_4^+ + {}^-OH \quad [3-33]$$

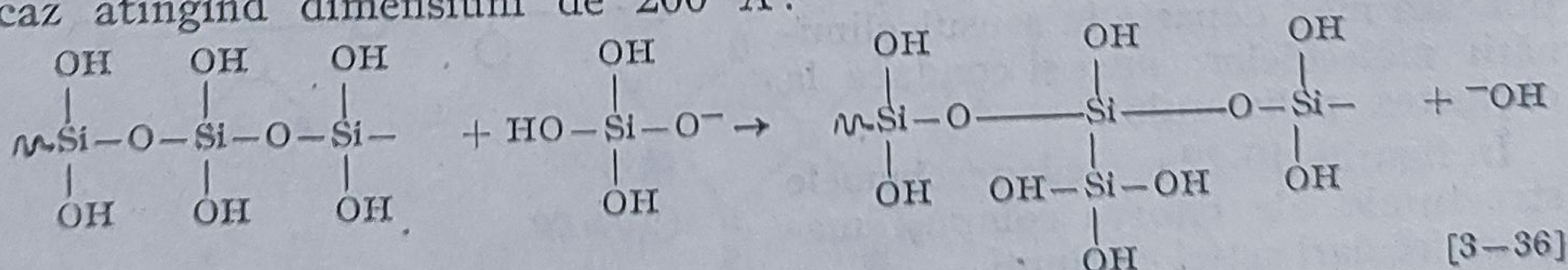
S-a găsit că raportul $H_3SiO_4^-/H_4SiO_4$ depinde sensibil de *p*H. Polimerizarea decurge după schema:



sau mai departe



În timpul polimerizării pot apare şi structuri ramificate sau chiar tridimensionale, marcate de formarea gelului, particulele rezultate în acest caz atingînd dimensiuni de 200 Å:



3.4. POLIMERIZAREA

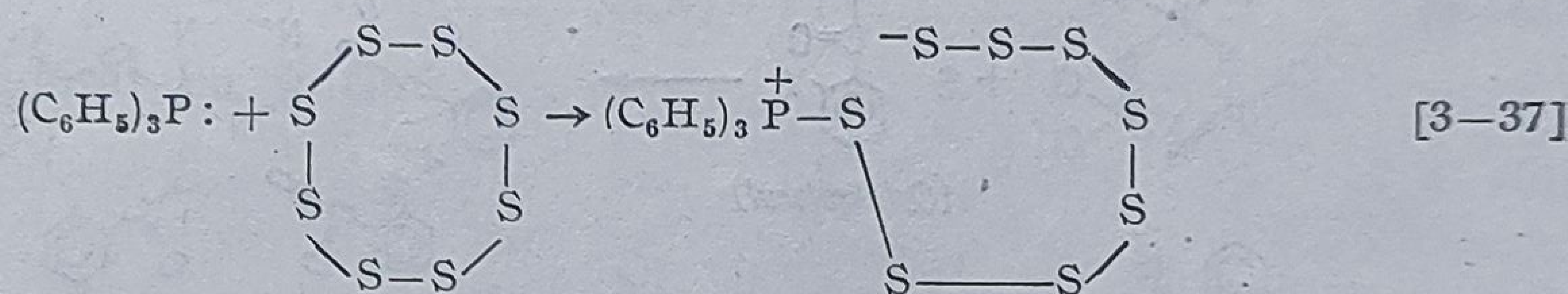
Polimerizarea stă la baza obținerii compușilor macromoleculari ai sulfului, seleniului și halogenurilor fosfonitrilice.

Se cunoaște că sulful în stare solidă se prezintă în patru forme alotropice: S_λ, S_μ, S_π, S_ρ care se păstrează și în stare lichidă. S_λ poate fi privit ca o structură provenind din împachetarea ciclurilor de 8 termeni, iar ρ a celor de 6 termeni.

Primele două forme există în sulful topit la temperaturi de 160 °C, în timp ce la valori superioare acesteia trece în S_μ și S_ρ. Sulful μ apare la temperaturi depășind 159° și se prezintă sub formă de lanțuri macromoleculare.

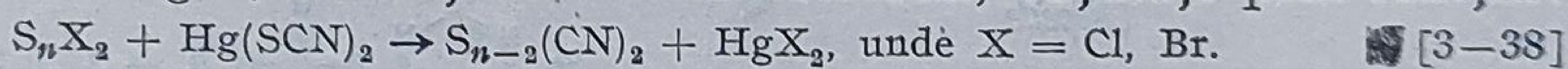
G. Gee și A. V. Tobolsky [34,35] privesc sulful lichid ca un amestec de cicluri S_8 și biradicali macromoleculari S_x; de altfel caracterul radicalic al polimerizării termice a sulfului este evidențiat și de D. M. Gardner și G. K. Fraenkel [36].

Polimerizarea catalitică a acestui element decurge prin desfacerea ciclurilor de 8 termeni și încatenarea lor în lanțuri macromoleculare. Se cunosc încercări de a polimeriza sulful ortorombic la temperatura camerei. Astfel, utilizînd drept catalizatori triarilfosfinele și lucrînd în benzen P.D. Barlett și colab. conduc polimerizarea S_8, atribuind un mecanism ionic acestei reacții, ce constă în atacul nucleofil al triarilfosfinei asupra ciclului monomer [37]:



Unii compuși ai sulfului se pot manifesta ca lanțuri lungi $X-S_n-X$, în care X poate fi un metal alcalin, hidrogen, halogen, o grupă organică sau sulfonică.

Polisulfurile se prezintă de obicei ca lanțuri scurte terminate cu metale alcaline, hidrogen sau grupări organice. Printre cele mai importante combinații ale sulfului de acest gen, se menționează cianosulfanii, obținuți prin reacția:



$$S_nX_2 + Hg(SCN)_2 \rightarrow S_{n-2}(CN)_2 + HgX_2, \text{ unde } X = Cl, Br. \quad [3-38]$$

sau acizii poli(sulfan monosulfonici), rezultînd prin tratarea sulfanului cu SO_3, la temperaturi joase, în mediu eteric [38,39]:



$$H-S_x-H + SO_3 \rightarrow H-S_x-SO_3H \quad [3-39]$$

Ca și sulful, clorura fosfonitrilică poate polimeriza pe cale termică și catalitică, utilizînd de obicei ca material de plecare trimerul său $(PNCl_2)_3$.

Polimerizarea termică în masă și în soluție a $(PNCl_2)_3$ a fost studiată de un număr de cercetători încă din anul 1950, dar în lucrările lor nu s-au indicat mecanisme de reacție [40—42].

Alt grup de cercetători [43,44] reușesc să promoveze catalitic polimerizarea $(PNCl_2)_3$ la temperaturi sub 200° utilizînd drept catalizator o gamă largă de substanțe, atît din domeniul anorganic — zinc, platină, oxizi (V_2O_5, WO_3), cît și organic — acid benzoic, eter, alcool etilic.

Fig. 23 Dependenţa duratei perioadei de inducţie, de temperatură în polimerizarea catalitică a $(PNCl_2)_3$ [9]

Fig. 24 Dependenţa duratei perioadei de inducţie, de activitatea catalizatorului în polimerizarea catalitică a $(PNCl_2)_3$ [9]

S-a constatat, că în aceste condiţii apare o perioadă de inducţie, a cărei durată depinde de temperatură, aşa cum rezultă din figura 23 şi de activitatea catalizatorului (fig. 24).

Pentru a explica această comportare s-a propus următorul mecanism de iniţiere a acestei reacţii de polimerizare [9]:

(Catalizatorul)

+ 6HCl

Repede

Încet

$+ 3C_6H_4XCOCl$

[3-40]

(I)

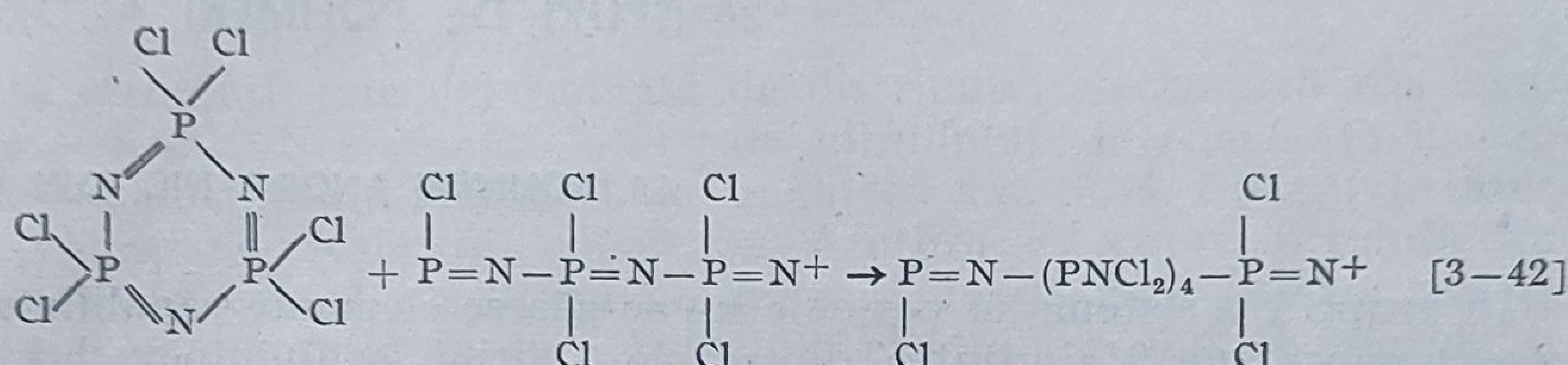
Se consideră că (I) reprezintă promotorul procesului de polimerizare, care atacă un ciclu din imediata sa vecinătate, urmînd reacţia:

Rezultă un intermediar cu încărcare negativă la azotul terminal și una pozitivă la atomul de fosfor. Adăugarea fiecărui ciclu nou de $(PNCl_2)_3$ va fi însoțită de deschiderea acestuia și pozitivarea atomului de fosfor. În consecință polimerul final, va conține la distanțe determinate atomi pozitivi de fosfor care ar putea constitui centre de ramificare.

Un alt mecanism propus pentru polimerizarea termică preconizează ca particule intermediare active cationice provenind din reacția [44]:



$$2P_3N_3Cl_6 \rightleftarrows P_3N_3Cl_5^+ + P_3N_3Cl_7^- \quad [3-41]$$



Atacul unității cationice $P_3N_3Cl_5^+$ asupra trimerului ciclic, cauzează transferul unui ion de clor, urmat de deschiderea ciclului și adăugarea sa la lanț. Este puțin probabil ca mecanismul termic să difere de cel catalitic; ulterior s-a propus un mecanism anionic pentru ambele tipuri [45]:



$$P_3N_3Cl_6 \rightleftarrows P_3\overset{+}{Cl_5}N_3 + Cl^- \quad [3-43]$$

Cl^- fiind considerat ca inițiator.

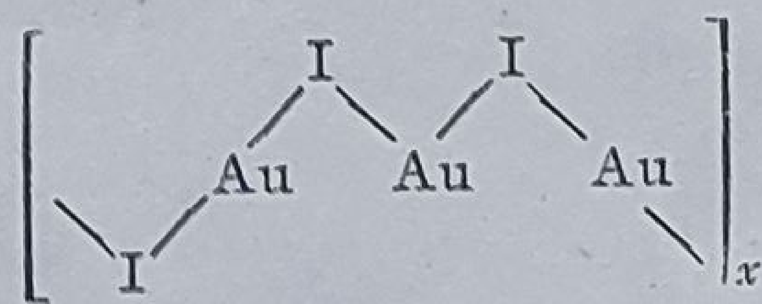
4
TIPURI DE POLIMERI ANORGANICI

4.1. POLIMERI ANORGANICI DIN GRUPA I

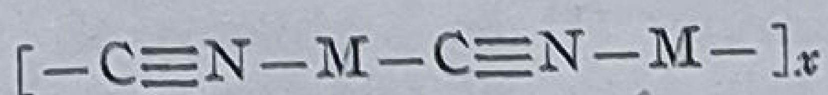
În grupa I a sistemului periodic nu se găsesc elemente capabile să genereze homocatene. Majoritatea dintre ele — litiul, sodiul, potasiul, cuprul și argintul se încatenează sub formă de polimeri de coordinație.

Metalele din această grupă se caracterizează prin număr de coordinație 2, deci vor folosi forma de înlănțuire cea mai simplă, liniară, geometria catenelor fiind caracterizată de dispunerea de o parte și alta a centrului de coordinație (elementul metalic) sub un unghi de 180° a două grupe electronodonoare (liganzi) fixate prin legături rezultînd prin hibridizare *sp*.

Astfel iodura de aur constă din lanțuri în zig-zag caracterizate prin distanțe interatomice de 2,60 Å și unghiuri de valență de 180° putînd fi reprezentate sub forma [46]:



O geometrie diferită caracterizează catenele cianurii de argint și aur [47—49]; de această dată la alcătuirea lor participă trei elemente diferite. În acest caz ionul, cian servind ca punte de legătură prezintă perechi electronice capabile de coordinare numai la una din extremități dirijînd dezvoltarea lanțului în sens liniar, iar din cauza rigidității triplelor legături (C≡N) atît la cianura de argint cît și la cea de aur legăturile se dispun sub unghiuri de 180° fragmentele cuprinse între două centre de coordinație metal-metal fiind puțin mobile. Ele iau forma:

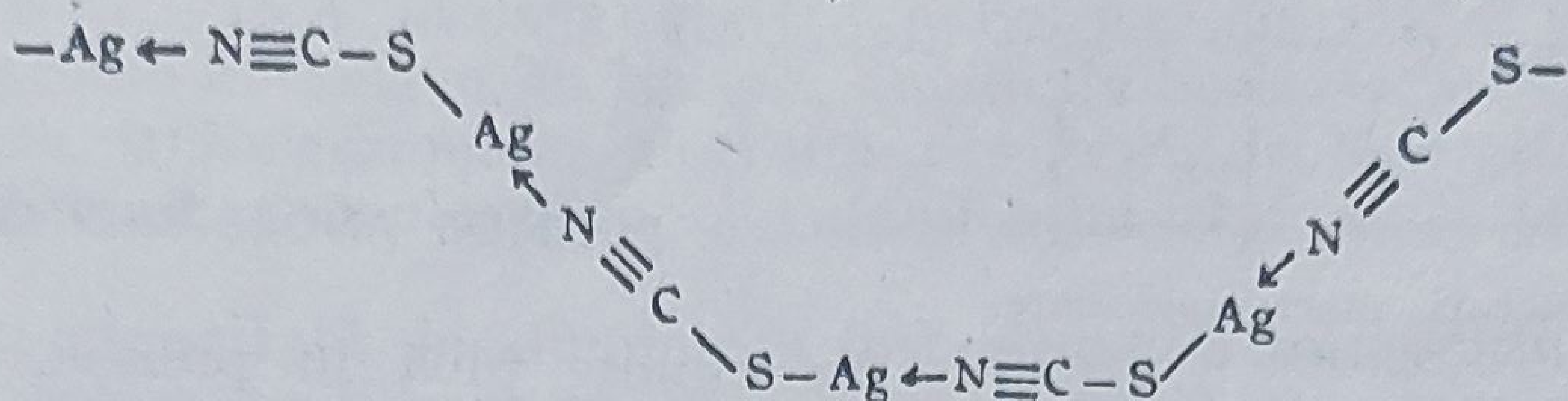


$$[-C\equiv N-M-C\equiv N-M-]_x$$

Valori de 5,26 și 5,09 Å ale distanțelor dintre atomi stabilite pentru cianura de argint, respectiv cea de aur permit atribuirea caracterului covalent legăturilor interatomice. Distanțele metal-carbon și metal-azot nu sînt riguros cunoscute din cauza dificultăților legate de determinarea poziției atomilor ușori, aflați în imediata vecinătate a celor grei.

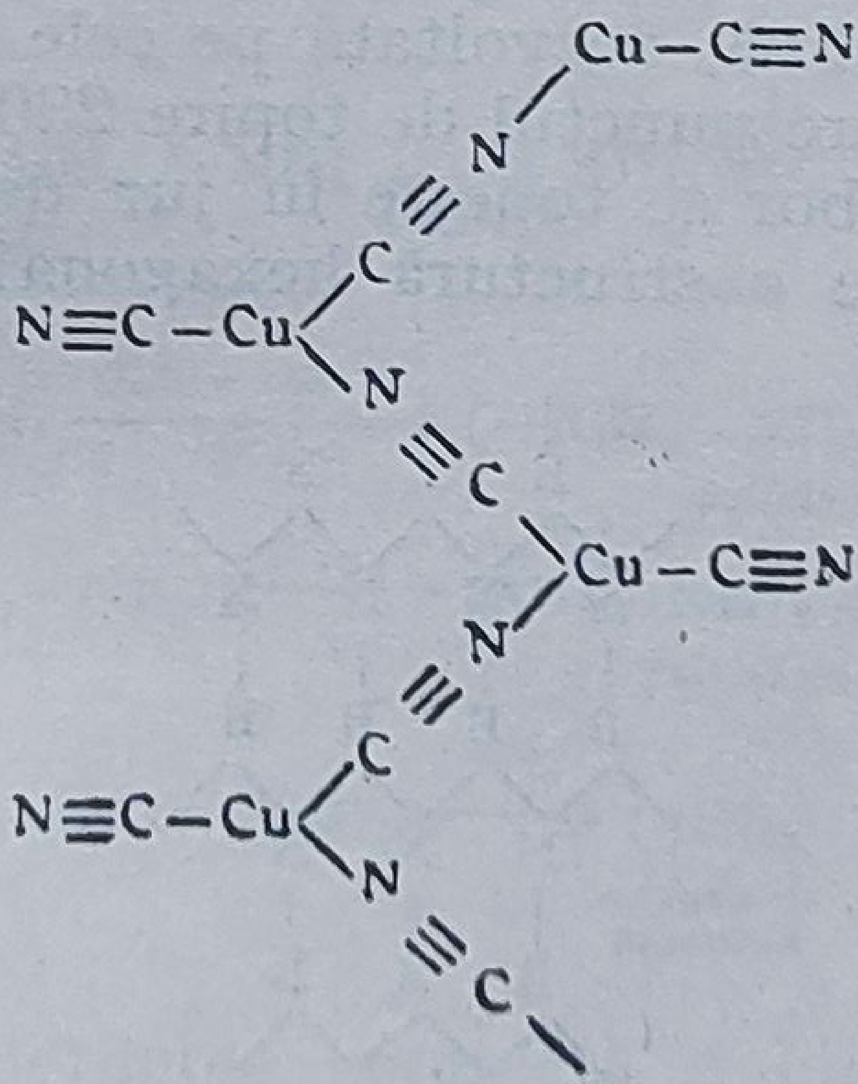
Introducerea încă a unui tip de atom în această catenă modifică din nou forma sa la cea de zig-zag. Astfel deși sulfocianura de argint prezintă o

înlănţuire liniară de atomi, stereochimia anionului este de aşa natură încît perechile electronice capabile de coordinare, formează legături dispuse sub unghiuri inferioare celui de 180° şi anume doar de 103,79° [50]:



Această structură este determinată de distribuţia electronică din ionul sulfocian —S—C≡N şi S=C=N — sau hibridului de rezonanţă în care electronii neîmperechiaţi formează un unghi cu axa SCN. Distanţele interatomice corespund legăturii covalente. Azotura de cupru prezintă din acelaşi motiv o catenă în formă de zig-zag. Ionul corespuzător are de asemenea o configuraţie în care perechile electronice sînt îndreptate în aşa fel încît să formeze un unghi cu axa NNN.

Dacă în cazurile descrise metalele amintite manifestă număr de coordinaţie 2, asigurînd formarea catenelor liniare, se cunosc totuşi ocazii cînd unele elemente din această grupă prezintă valori superioare ale acestei caracteristici. Astfel în $KCu(CN)_2$, cuprul este tricoordinat deşi combinaţiile corespunzătoare ale aurului conţin anioni monomeri capabili să dispună monomerul în lanţuri liniare, în cazul compusului menţionat al cuprului, anionul corespunzător se prezintă sub formă de catene macromoleculare în spirală în care metalul monovalent intervine cu cifra de coordinaţie 3. Un asemenea lanţ se caracterizează prin legături directe între doi atomi de cupru şi prin existenţa la fiecare atom de metal a unei grupe cian. Structura $KCu(CN)_2$ poate fi reprezentată prin [51]:



C. Brink şi colab. au arătat [52—54] că pot exista şi lanţuri conţinînd atomi de cupru sau argint monovalent în care metalul apare tetraedric legat prin punţi de halogen. Aceste structuri aparţin combinaţiilor de forma M'_2MX_3 în care $M'=K^+$, NH_4^+; M=Cu, Ag iar X=Cl, Br, I.

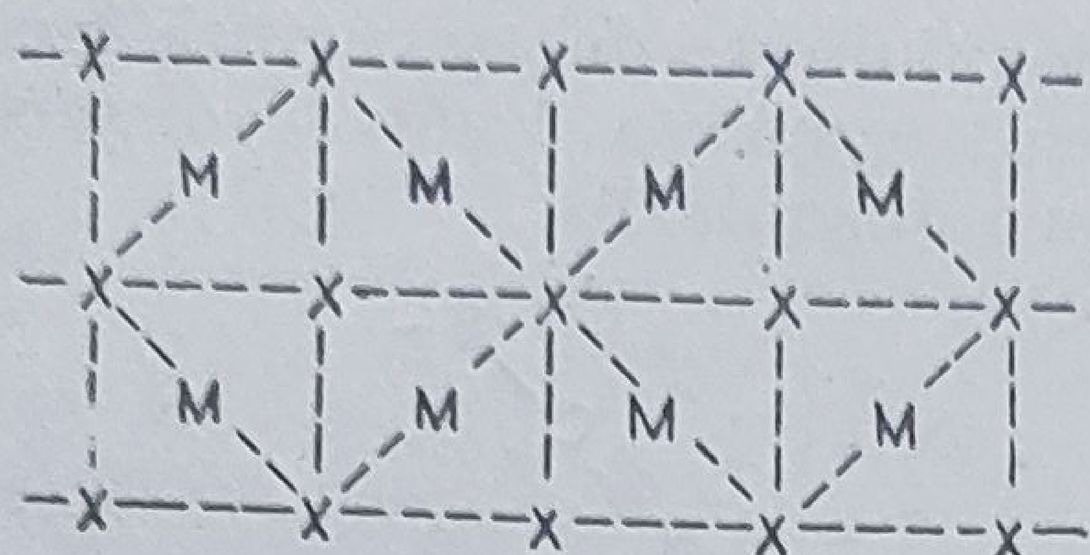


Fig. 25 Structuri macromoleculare, alcătuite prin coordinaţie tetraedrică pentru combinaţii de tip $M_2X_3^{-2}$ în care: M = Cu, Ag; X = Cl, I [56]

În anioni macromoleculari de tip $M_2X_3^{2-}$, în care M=Cu, Ag, iar X=Cl, I mai apare posibilitatea reunirii tetraedrelor ca în figura 25 [55].

4.2. POLIMERI ANORGANICI DIN GRUPA II

Se cunosc pînă în prezent combinaţii macromoleculare de beriliu, magneziu, bariu şi există unele indicaţii privind existenţa combinaţiilor complexe ale cadmiului, zincului, beriliului.

Beriliul formează compuşi macromoleculari de tip oxidic — BeO, caracterizaţi prin puncte de topire foarte ridicate (2.528°C), sau $BeO.Al_2O_3.SiO_2$ reprezentînd piatra preţioasă denumită smarald ce se poate obţine actualmente şi pe cale artificială [57], de asemenea din săruri de natura azoturii, carburii, sulfurii de beriliu.

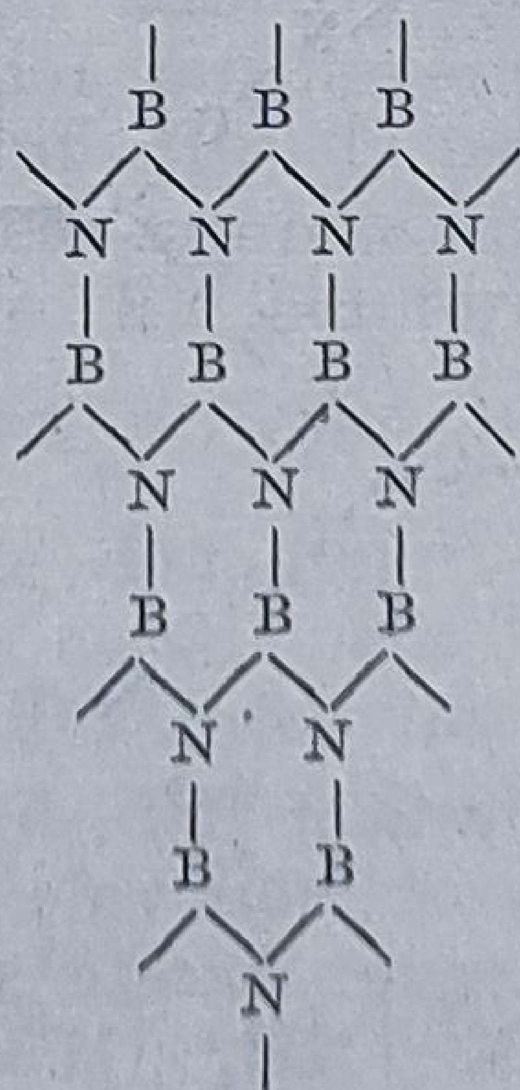
Oxizii de cadmiu şi magneziu prezintă o structură filiformă [58], iar pentru cristale de tipul K_4CdCl_6 s-au propus structuri constînd din lanţuri infinite de anioni $(Cl_3CdCl_3K)_n^{3n}$.

Calciul, stronţiul, magneziul, bariul, cadmiul, zincul pot forma polimeri complecşi cu diferite tetracetone de tip element-organic.

Din această grupă fac parte şi combinaţiile polimere ale mercurului de natura oxidului, clorurii bazice, iodurii de mercur.

4.3. POLIMERI ANORGANICI DIN GRUPA III

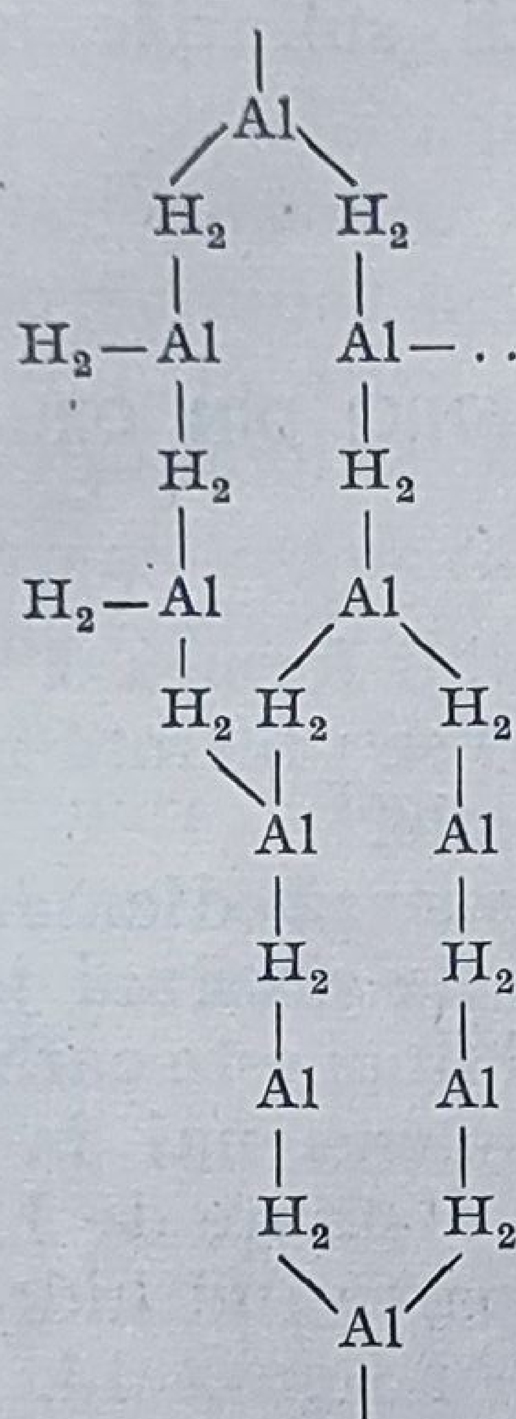
Singurul polimer homocatenar al grupei este borul elementar. Se prezintă sub formă de reţea cristalină, dezvoltată pe cele trei direcţii ale spaţiului. Una dintre formele sale are punctul de topire 2300°C şi duritate apropiată diamantului. Nitrura de bor se topeşte în jur de 3000°C sub presiune şi asemănător grafitului are o structură hexagonală [59]:



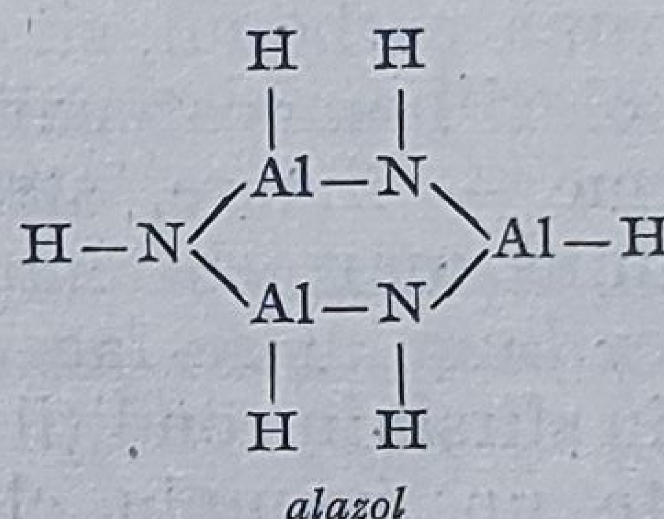
Prin încălzire la 1800 °C sub presiuni de 85000 at trece în formă cubică, transformîndu-se în „borazan", depășind duritatea diamantului. Anhidrida borică B_2O_3 este un polimer sticlos cu structură tetraedrică cu distanța dintre atomi de 0,45 Å, în care un atom de bor iese din planul triunghiului format de atomii de oxigen, în timp ce anhidrida borică cristalizată constă dintr-o rețea tridimensională, alcătuită din tetraedri neregulați.

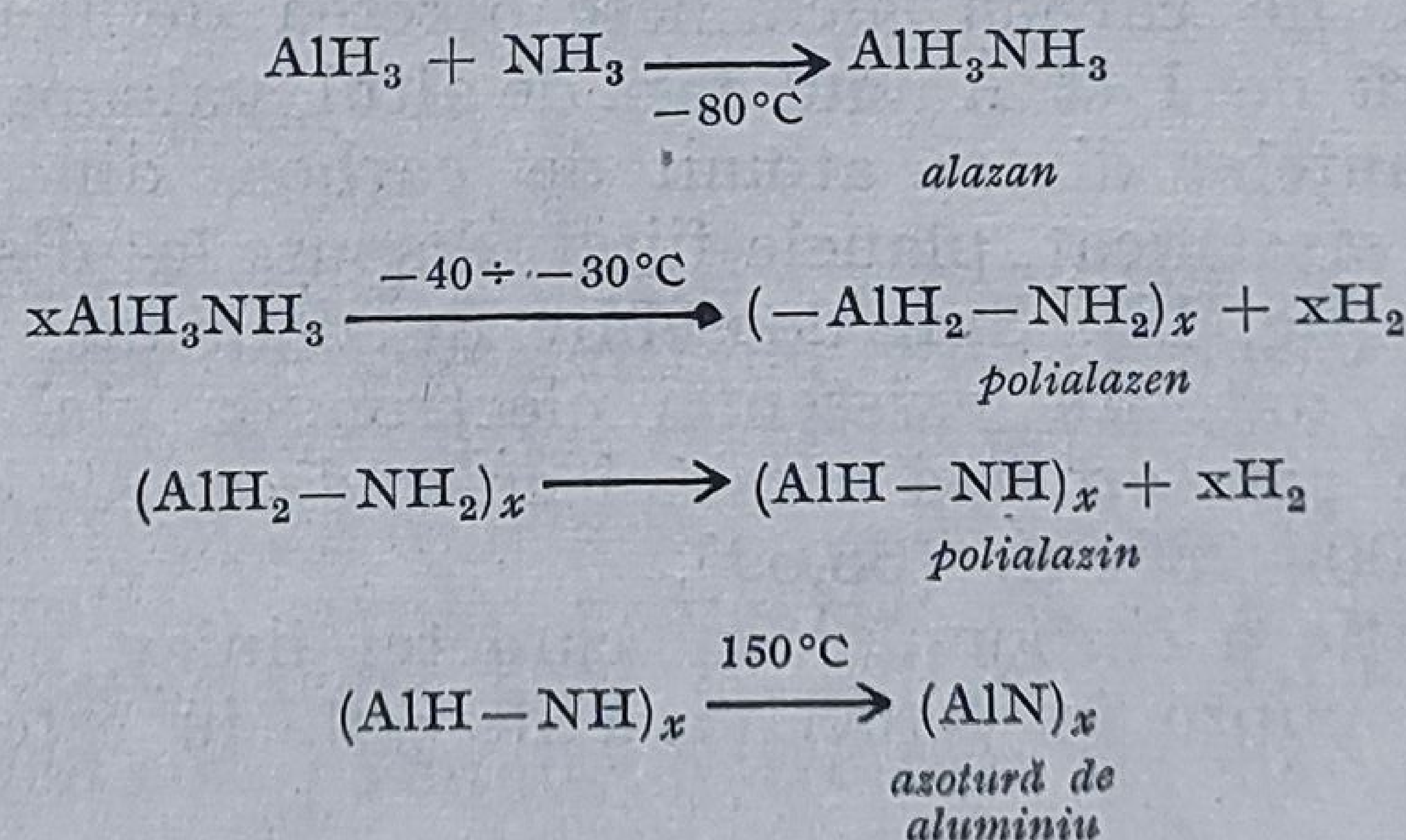
Combinațiile macromoleculare ale aluminiului sînt hidrurile, oxizii și carburile.

Hidrura polimerizată de aluminiu a fost obținută inițial prin descărcări luminoase asupra unui amestec gazos de trimetil aluminiu și hidrogen [60], iar ulterior prin reacțiile hidrurii de litiu cu clorura de aluminiu [61]. Structural poate fi reprezentată prin formula:



Prin reacție cu amoniacul dă alazolul, compus analog borazolului [62], sau la temperaturi coborîte compuși macromoleculari liniari [63].


alazol



$$AlH_3 + NH_3 \xrightarrow[-80\,°C]{} AlH_3NH_3 \quad \text{(alazan)}$$

$$xAlH_3NH_3 \xrightarrow{-40 \div -30\,°C} (-AlH_2-NH_2)_x + xH_2 \quad \text{(polialazen)}$$

$$(AlH_2-NH_2)_x \longrightarrow (AlH-NH)_x + xH_2 \quad \text{(polialazin)} \qquad [4-1]$$

$$(AlH-NH)_x \xrightarrow{150\,°C} (AlN)_x \quad \text{(azotură de aluminiu)}$$

Acești polimeri prin pierderea completă a hidrogenului se transformă în azotură de aluminiu $(AlN)_x$.

Combinațiile polimerizate ale aluminiului cu oxigenul sînt foarte răspîndite în natură. Astfel minereuri ca diasporul $(HAlO_2)_x$, hidrargilita $Al(OH)_3$, γ — baierita $[Al(OH)_3 . 3H_2O]$ și γ — bemita $[Al(OH)_3 . H_2O]$.

Toate aceste minerale prin calcinare pierd apa şi se transformă într-un produs de tip $\alpha - Al_2O_3$ stabil, denumit corund.

Corundul este un polimer spaţial, cu ionii dispuşi hexagonal, caracterizat prin stabilitate ridicată, larg folosit în lucrările de abraziune. El poate fi utilizat la obţinerea pietrelor preţioase pe cale artificială. Astfel amestecul de la prepararea corundului, tratat cu oxid de crom permite obţinerea rubinelor artificiale, iar împreună cu oxizii de titan şi fier rezultă safir artificial [64].

Ca şi aluminiul, galiul formează hidruri polimerizate $(GaH_3)_x$ [65]. Sărurile sale cu acidul fosforic, arsenic şi stibic sînt minerale avînd o structură asemănătoare cuarţului sau cristobalitei.

Indiul formează analog celorlalte elemente ale grupei hidruri, iar lantanidele dau o serie de polimeri spaţiali cuprinzînd oxizii, sulfurile, azoturile, carburile şi borurile corespunzătoare.

4.4. POLIMERI ANORGANICI DIN GRUPA IV

Din această grupă carbonul, siliciul, germaniul şi staniul formează compuşi macromoleculari homocatenari, dintre care carbonul se prezintă într-o varietate de forme — liniare, stratificate, tridimensionale.

Utilizînd presiuni mari şi temperaturi înalte se formează diamantul; dacă separarea carbonului se face în condiţii moderate (la presiuni joase) rezultă grafitul, în sfîrşit în condiţii şi mai blînde produsul final este carbinul.

Diamantul este un exemplu clasic de polimer tridimensional în care fiecare atom de carbon este legat cu alţi patru dispuşi la distanţe de 1,54Å, apropiate ca mărime de cele dintre atomii de carbon aparţinînd hidrocarburilor alifatice. Structura sa spaţială este prezentată în figura 14.

În grafit atomii de carbon alcătuiesc o reţea de inele hexagonale şi se află la o distanţă de 1,42 Å unul faţă de altul, valoare apropiată de cea caracteristică distanţelor dintre atomii de carbon din benzen [66,67]. El este un polimer stratificat, planele fiind dispuse la distanţă de 3,38 Å unul faţă de altul (fig. 12). Spre deosebire de diamant, grafitul conduce bine electricitatea, datorită existenţei electronilor slab legaţi. Grafitul artificial se obţine prin arderea cocsului cu gudron sau un alt liant la temperaturi de 2300—2800 °C [68,69].

O nouă modificaţie a carbonului, cu caracter liniar, obţinută prin oxidarea acetilurii de cupru cu ferocianură de potasiu este carbinul avînd structura [70]:



$$[-C{=}C-]_x$$

Este o pulbere de culoare neagră, prezintă sensibilitate fotoelectrică şi dă semnal puternic R.P.E. Prin încălzire la 2300 °C se transformă în grafit.

Cărbunele amorf, obţinut prin arderea cărbunelui natural, sau a altor combinaţii organice, spre deosebire de grafit, nu conduce electricitatea,

deoarece conține multe lanțuri neregulate, prezentînd atomi de carbon cu valențe libere. Prin încălzire se poate grafitiza [71—73].

Oxidarea grafitului cu acid azotic și sulfuric în prezența cloraților, conduce la acidul grafitic [74,75], iar oxidarea în anumite condiții a unor combinații aromatice ca fenolul sau benzenul produce același acid a cărui structură este redată în figura 26 [76].

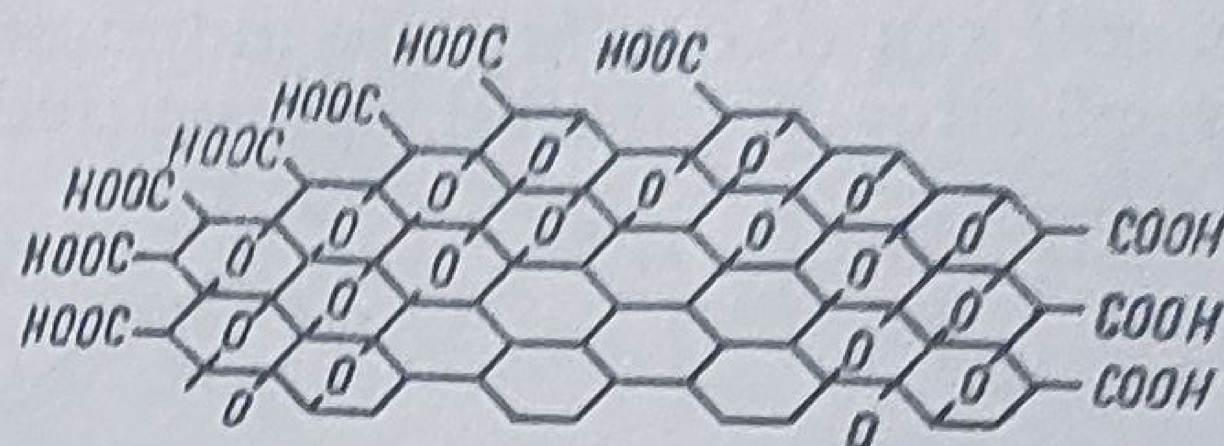


Fig. 26 Structura acidului grafitic [8]

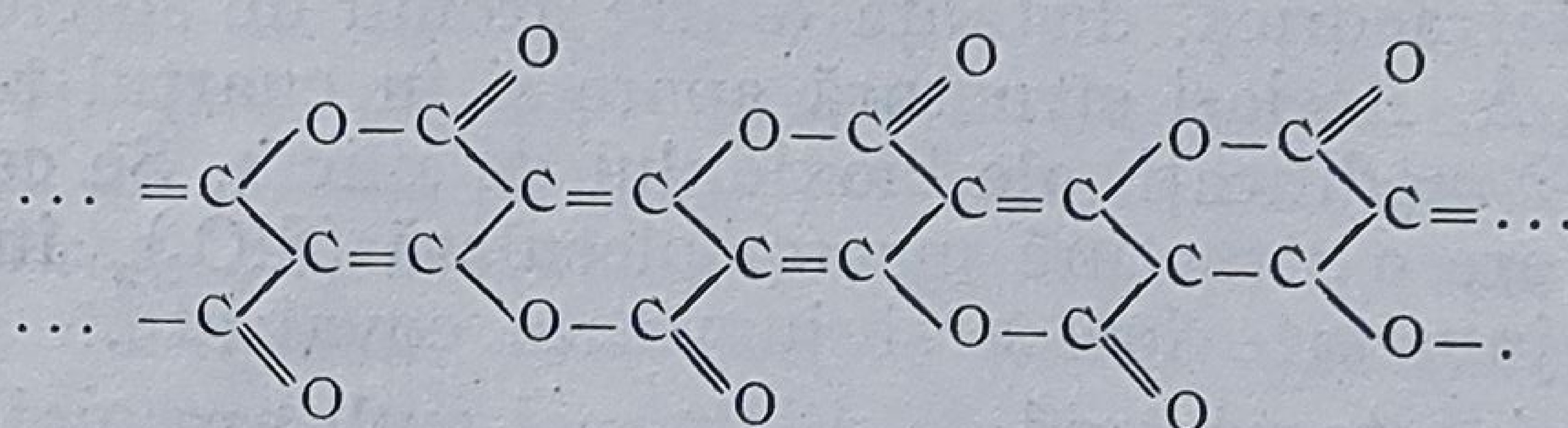
Polisilanii avînd compoziția $[-SiH_2-]_x$ se obțin prin acțiunea acidului acetic asupra monosiliciurii de calciu [77], sau sub forma $[-Si-H-]_x$ prin acțiunea magneziului asupra $SiHBr_3$ [77,78]. În acest polimer atomii de siliciu formează o rețea hexagonală între care sînt distribuiți atomii de calciu, tot în straturi hexagonale [79].

Prin acțiunea acizilor concentrați asupra siliciurii de calciu, se formează siliconul (a cărui compoziție corespunde formulei $Si_2O_2H_2$), care sub influența luminii se transformă în leucon.

Germaniura de calciu conduce sub acțiunea acizilor la hidruri de germaniu polimerizate $(-GeH_2-)_x$ [80].

Toate elementele grupei IV sînt desigur apte să formeze polimeri heterocatenari; vom exemplifica cîteva cazuri.

Dintre compușii carbonului cu oxigenul se cunoaște polimerul suboxidului de carbon, denumit și cărbune roșu, căruia i se atribuie structura [81,82]:



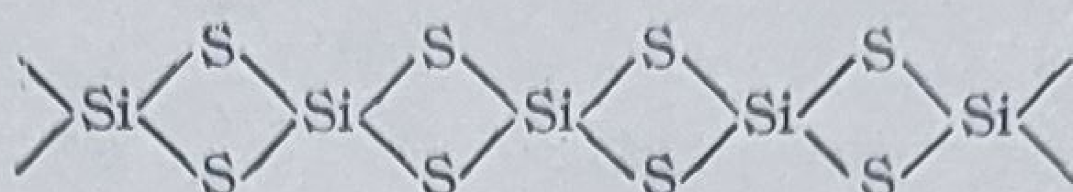
Acest compus pînă la 1200°C degajă treptat oxid de carbon transformîndu-se în carbon elementar microcristalin [81]. Carburile diferitelor elemente sînt de asemenea combinații cu caracter macromolecular.

Diferitele combinații cu siliciu reprezintă cea mai numeroasă clasă de compuși din cadrul polimerilor anorganici. Ea se caracterizează printr-un număr mare de reprezentanți cu o diversitate de structuri, precum și prin existența unor polimeri naturali printre care cei mai importanți sînt silicații.

Vom reține cîteva exemple de polimeri sintetici ai siliciului. Se cunosc *sulfura, seleniura, telurura, azotura, carbura* și *oxidul de siliciu* precum și combinațiile sale cu oxizii altor elemente.

Sulfura de siliciu este un polimer foarte stabil ce se poate obține din tetraclorură de siliciu și hidrogen sulfurat, prin topirea siliciului elementar

cu sulf sau din sulfură de aluminiu şi cuarţ [83]. Este un material fibros, asemănător asbestului, prezentînd structura [84]:



Se cunosc şi combinaţii analoge ale siliciului cu seleniul şi telurul: $(SiSe)_x$ şi $(SiTe_2)_x$.

Azoturile de siliciu au compoziţii variabile în funcţie de metoda de preparare: Si_3N_4, Si_2N_3, SiN, Si_2N_2. Primul produs se obţine prin încălzirea siliciului în atmosferă de azot pînă la 1300 °C. Este stabil la acţiunea acizilor şi se volatilizează peste 1900 °C. [85].

Carbura de siliciu, cunoscută sub denumirea de *carborund*, are punctul de topire 2000 °C, prezintă o structură asemănătoare diamantului. Ea cristalizează în aşa fel încît fiecare atom de carbon este înconjurat de 4 atomi de siliciu şi invers fiecare atom de siliciu de 4 atomi de carbon [86]. Se obţine în cuptoare electrice prin încălzirea unui nisip de cuarţ cu cocs, în prezenţa unor adausuri de rumeguş de lemn şi sare de bucătărie pînă la 1800—2000 °C. Reacţia are loc după ecuaţia:



$$xSiO_2 + 2xC \rightarrow (SiC)_x + 2xCO \qquad [4-2]$$

Din punct de vedere chimic carborundul este foarte stabil, se descompune sub acţiunea bazelor şi acizilor numai la temperaturi înalte.

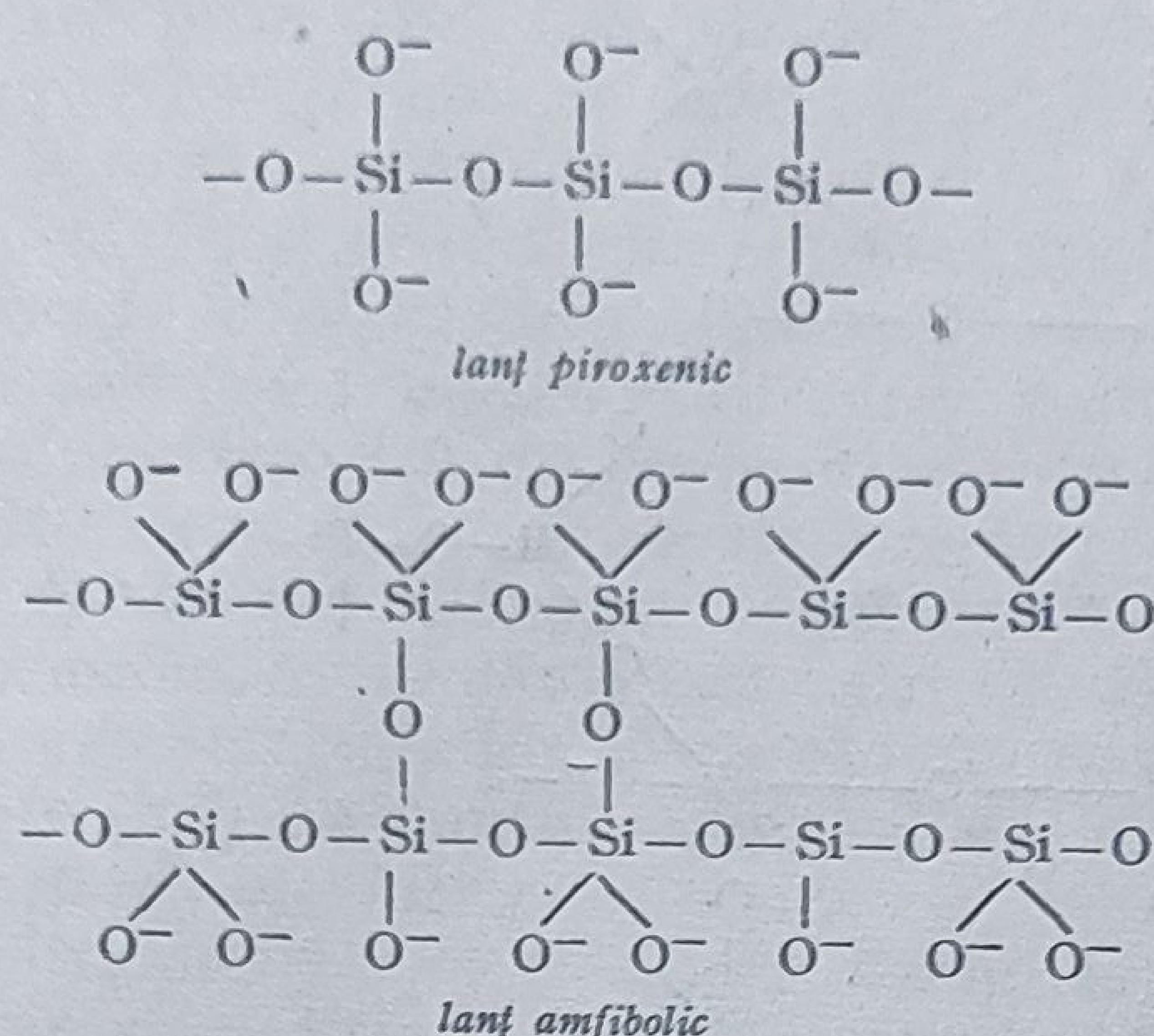
Bioxidul de siliciu (silicea sau cuarţul) este un polimer tridimensional cu configuraţie tetraedrică, distanţa dintre atomii de siliciu fiind cuprinsă între 1,59—1,63 Å. Aceiaşi structură apare şi în cuarţul topit. Se cunosc pînă în prezent 7 modificaţii ale bioxidului de siliciu. Se consideră că bioxidul de siliciu are o structură macromoleculară $(SiO_2)_x$ în care legăturile Si—O—Si sînt jumătate ionice şi jumătate covalente.

Acidul polisilicic este un oxid de siliciu mai mult sau mai puţin hidratat. Se poate prezenta sub formă de geluri tridimensionale cu număr variabil de grupe hidroxilice, capabile să lege molecule de apă formînd legături de hidrogen.

Silicaţii prezintă grupe de compuşi în care catenele polimerizate sînt alcătuite din atomi de siliciu şi oxigen, legaţi prin valenţe principale, de natură electrostatică — imprimată de existenţa sarcinii negative a atomilor de oxigen şi a cationilor dispuşi între catene. Ceea ce deosebeşte însă silicaţii de cristalele ionice este în primul rînd faptul că anionul care intră în compoziţia lor este macromolecular, capabil să formeze polimeri. În stare pură acest tip structural este caracteristic silicaţilor formaţi din lanţuri piroxenice şi amfibolice.

Lanţul piroxenic este liniar, încadrat cu atomi de oxigen, caracteristic *piroxenului* $(SiO_3)_2NaAl$ sau *diopsidului* $Ca_nMg_n(SiO_3)_{2n}$ şi *polisiloxanilor*. Structura spaţială a lanţului piroxenic este redată în figura 27.

Lanțul amfibolic se compune de fapt din două lanțuri piroxenice unite transversal sub formă de benzi:



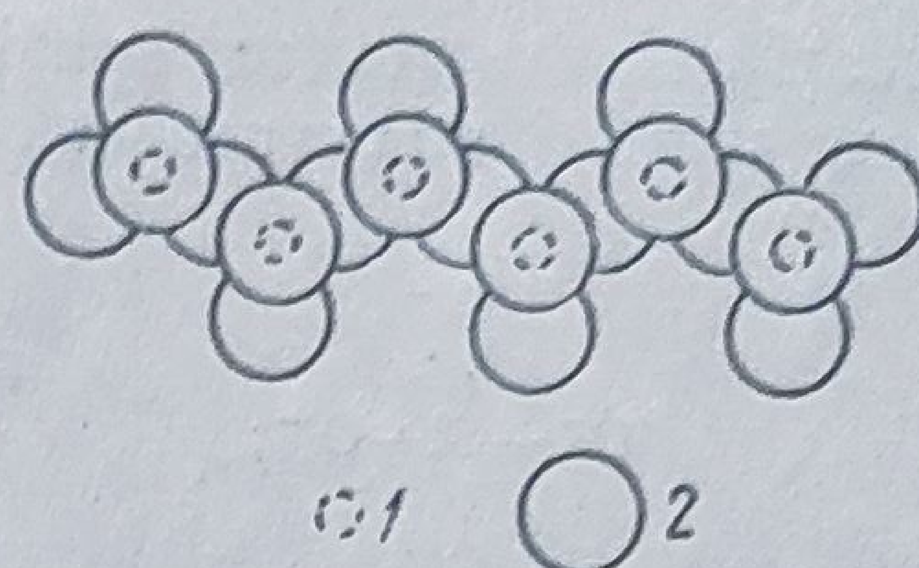


Fig. 27 Structura spațială a lanțului piroxenic [8]:
1 — atomi de siliciu; *2* — atomi de oxigen.

Reprezentarea sa spațială este redată în figura 28.

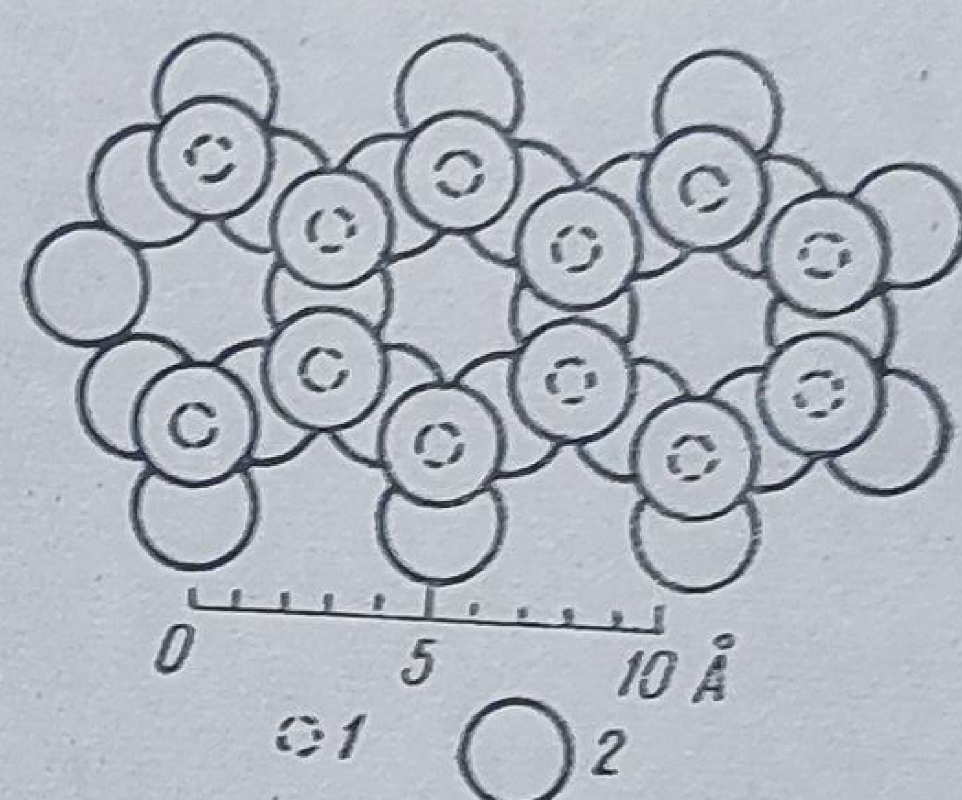


Fig. 28 Structura lanțului amfibolic [8]:
1 — atomi de siliciu; *2* — atomi de oxigen.

În majoritatea silicaților însă atomul de siliciu este înconjurat de 4 atomi de oxigen, dispuși tetraedric. Diferite posibilități de reunire a acestor tetraedre sînt redate în figura 29. Atomii de oxigen pot fi mai departe legați cu cei de siliciu, formînd legături Si—O—Si, sau cu ioni metalici. De aceea apar două cazuri extreme: bioxidul de siliciu, caracterizat numai prin legături Si—O—Si și al doilea *ortosilicații* în care anionul tetraedric SiO_4^{4-} este asociat cu un număr echivalent de cationi. Între aceste două reprezentări extreme — rețeaua ideală tridimensională și anionul tetravalent—sînt cuprinși diferiți

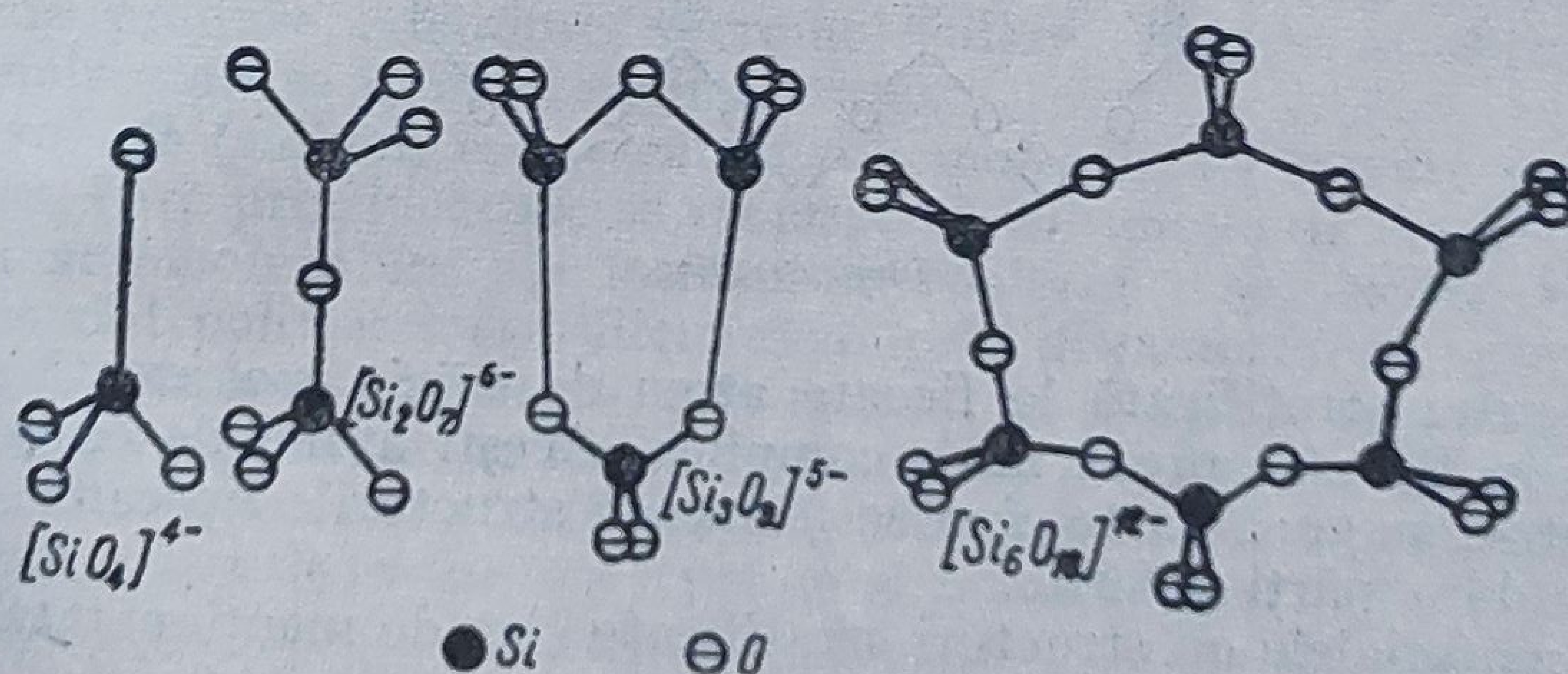
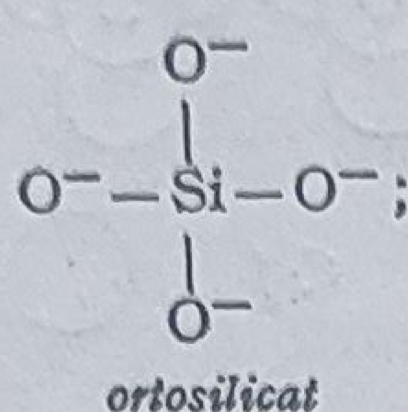
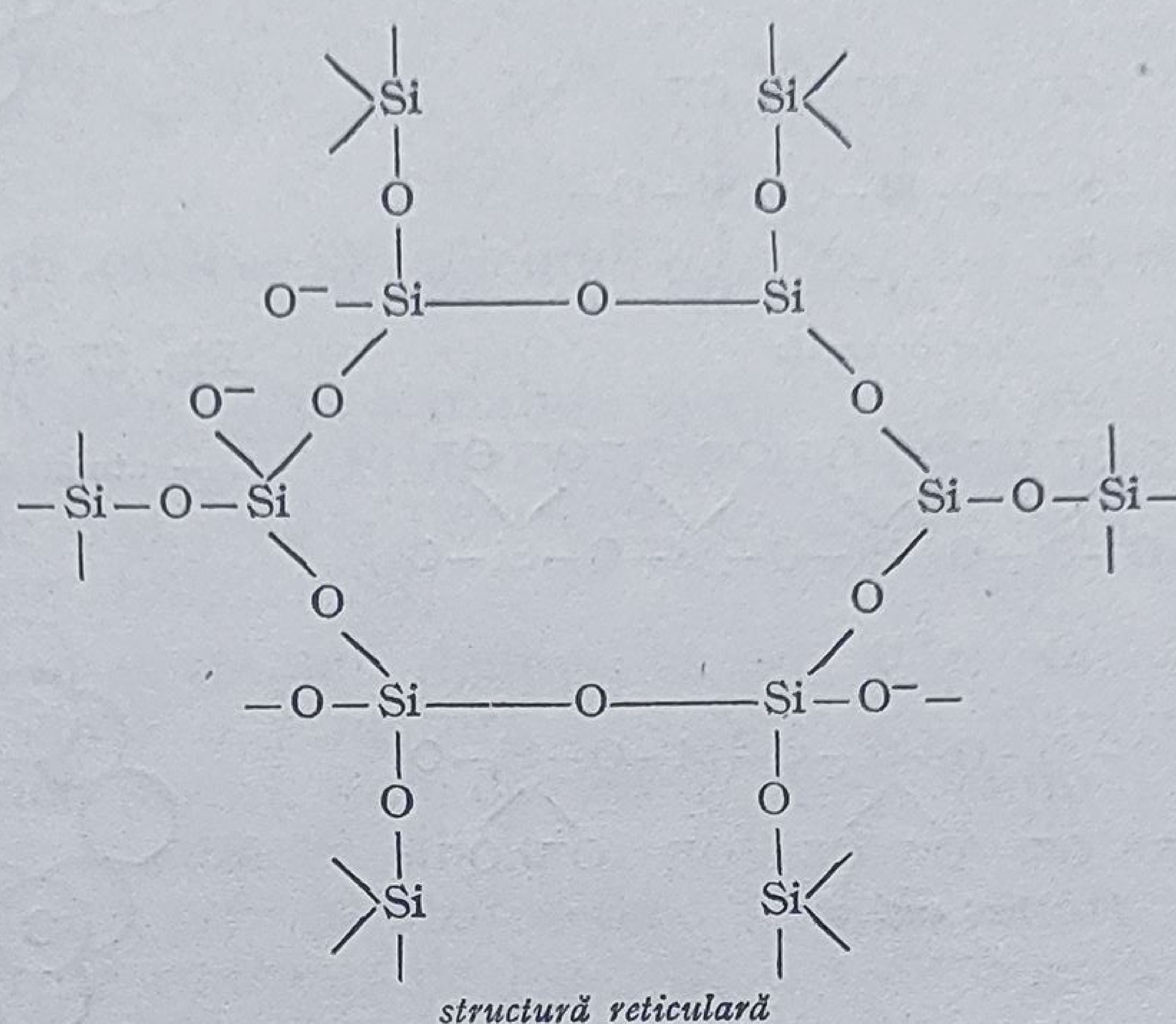


Fig. 29 Modalități de reunire a tetraedrilor de bioxid de siliciu [8]

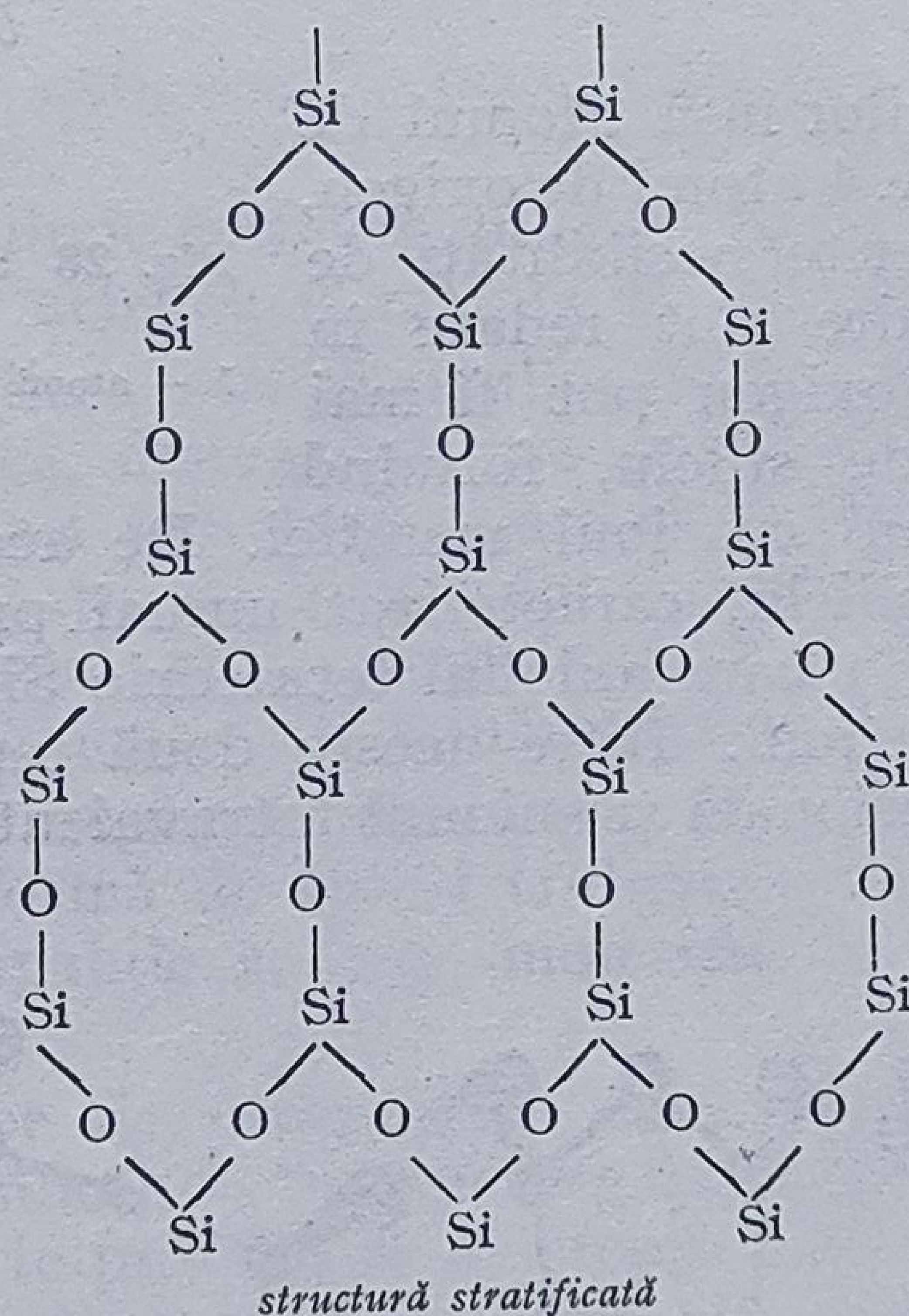
silicaţi avînd structuri spaţiale bi- sau tridimensionale. În continuare se poate urmări structura *ortosilicatului, silicatului reticular* şi *stratificat*:



ortosilicat



structură reticulară



structură stratificată

În structura stratificată la fiecare atom de siliciu mai există un atom necuprins în figură, spre a nu o complica. Aceşti atomi de oxigen pot fi dirijaţi într-o singură parte cînd se formează structurile tip carcasă (cuarţ) sau pe rînd în părţi diferite.

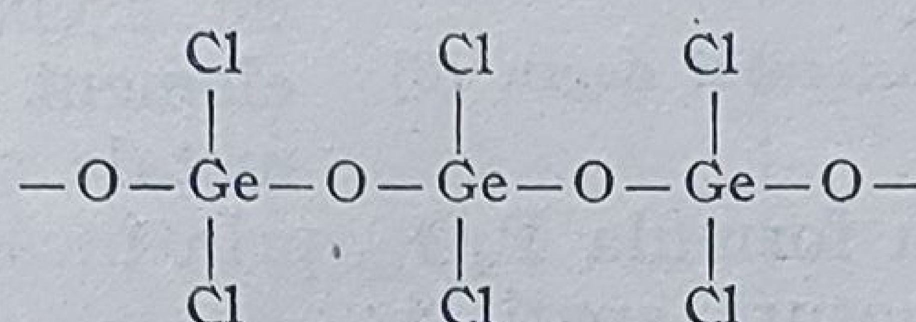
Dintre materialele cu structuri stratificate sînt de menţionat talcul, alumosilicaţii, argilele, mica.

Asbestul natural este un polimer cu structură amfibolică.

În lumina cunoştinţelor actuale i se atribuie şi sticlei o structură macromoleculară. Ea constă din bioxid de siliciu topit cu oxizi ai metalelor alcaline (K, Na) şi alte metale (Ca, Ba, Pb). În acest material fiecare atom de siliciu este înconjurat de patru atomi de oxigen, aşezaţi în colţurile unui tetraedru. Atomii de siliciu şi oxigen sînt dispuşi la distanţe de 1,6 Å ca şi în cristal — fiecare oxigen fiind legat cu doi atomi de siliciu sau cu unul de siliciu şi altul de metal. Deci sticla conţine în formă modificată reţeaua cuarţului. Prezenţa ionilor de metal conduce la distrugerea reţelei tridimensionale şi formarea catenelor polimere cu structură ramificată şi liniară. În sticlă există grupe de atomi de siliciu şi oxigen legate covalent, care ulterior se unesc între ele ionic.

Bioxidul de titan este o substanţă tot cu caracter polimer, cu reţea tridimensională asemănătoare celei de siliciu. Prin topirea bioxidului de titan la temperatură înaltă se obţine diamantul artificial care întrece în duritate (2,7) diamantul natural (2,4). Alţi polimeri ai titanului sînt *carbura, azotura, amidura.*

Germaniul, ca şi siliciul formează un număr mare de *polimeri organogermanici*. Prin hidroliza incompletă a $GeCl_4$ se obţine *oxiclorura polimerizată*:



Sulfura şi oxidul de germaniu sînt de asemenea substanţe macromoleculare. Şi celelalte elemente ale grupei — zirconiul, hafniul, tantalul, thoriul prezintă oxizi şi săruri în stare macromoleculară.

4.5. POLIMERI ANORGANICI DIN GRUPA V

Spre deosebire de celelalte elemente discutate, fosforul poate exista sub formă de produse cristaline micromoleculare. Pentru a obţine compuşi macromoleculari se impune polimerizarea.

Fosforul alb (galben) este alcătuit din molecule P_4 aşezate sub formă de tetraedru, care prin încălzire se transformă în funcţie de condiţii în diferite forme macromoleculare ale fosforului. Fosforul roşu, violet, brun, negru şi sticlos sînt polimeri care diferă doar prin dispunerea atomilor în spaţiu.

Pentru a obţine *fosfor negru*, este necesar să se încălzească fosforul galben la 200 °C sub o presiune de 12000 at, sau timp îndelungat în prezenţa mercurului. Este un polimer stratificat (fig. 30), asemănător grafitului. În straturi fiecare atom de fosfor este legat cu alţii trei dispuşi la distanţe de 2,10 Å.

Fosforul roşu este un polimer cu structură mai puţin regulată. Grupele terminale ale fosforului roşu se consideră că sînt atomi de oxigen, grupe oxidrilice precum şi atomi de halogen.

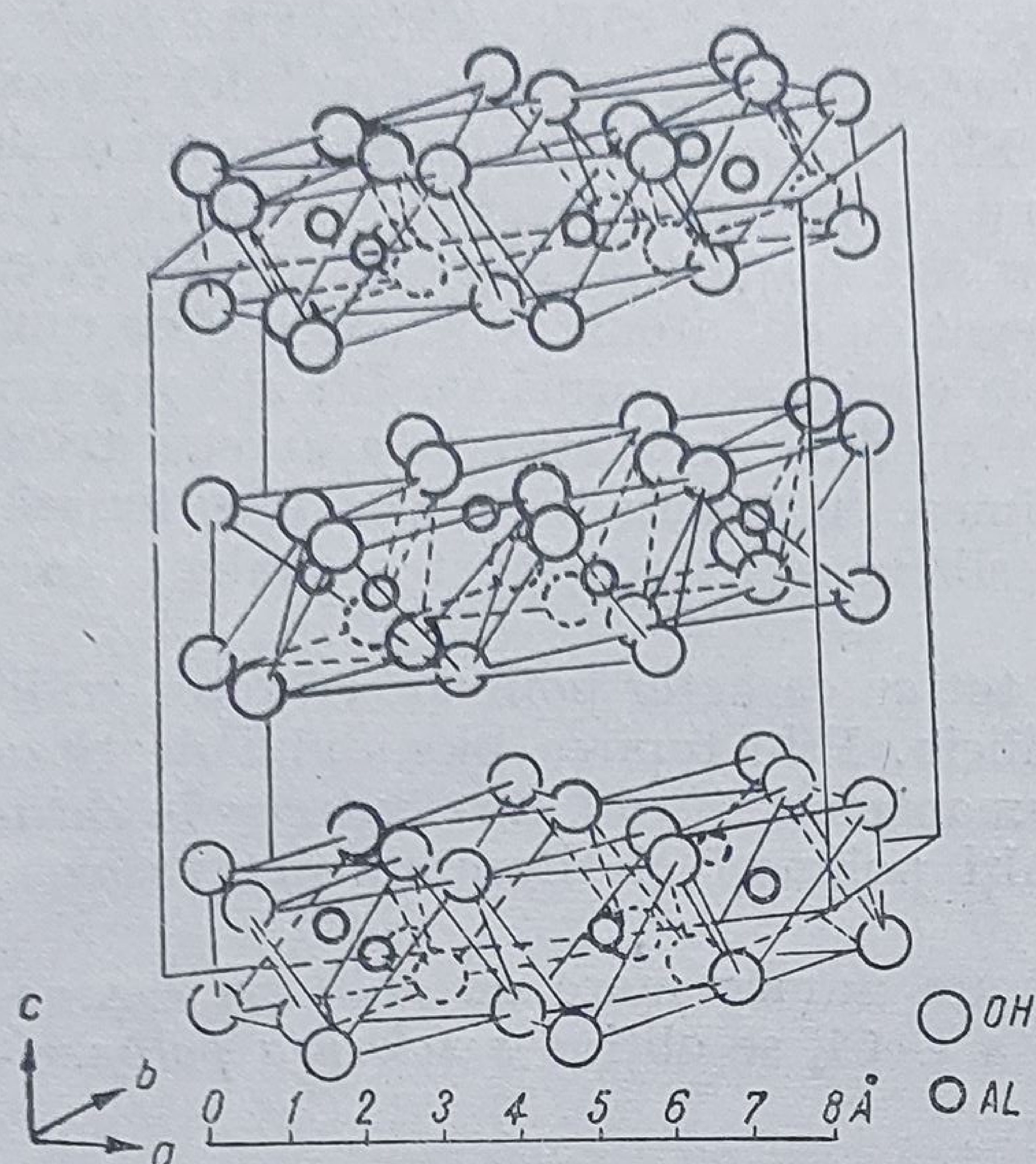


Fig. 30 Structura spaţială a fosforului negru [8]

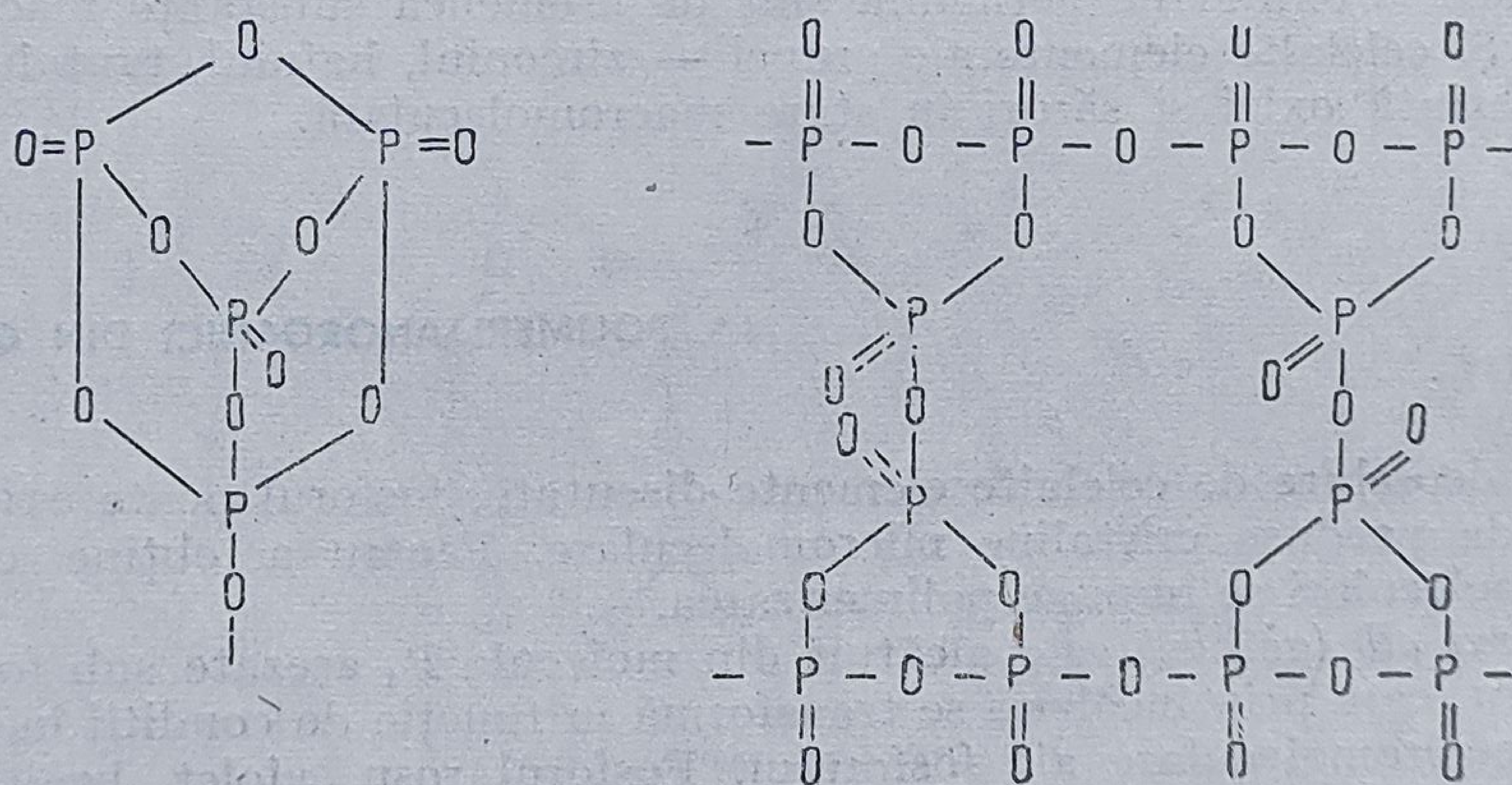
Fosforul sticlos se obţine prin încălzirea fosforului alb la peste 250 °C sub o presiune de peste 12000 at. La 400 °C se transformă în fosfor roşu, sau la aceeaşi temperatură împreună cu mercurul în fosfor negru.

La fel se cunosc diferite forme macromoleculare homocatenare ale arseniului şi stibiului.

Polimerii heterocatenari cei mai numeroşi din această grupă revin fosforului şi mai puţini vanadiului, arseniului, stibiului, niobiului şi tantalului.

Dintre polimerii fosforului cu oxigenul menţionăm *oxizii, acizii polifosforici, polifosfaţii, policlorurile de fosfonitril*; se cunosc de asemenea *polimeri* ai acestui element *cu azotul, fosfurile* unor metale şi *fosfinborinele*.

Pentaoxizii de fosfor cu formula P_4O_{10} prin încălzire la 500 °C polimerizează trecînd într-o structură spaţială:



Acizii polifosforici sînt liniari, constînd din atomi de fosfor care alternează cu cei de oxigen; la fiecare atom de fosfor există o grupă hidroxilică, liberă, iar la cei terminali, două.

O clasă numeroasă a polimerilor fosforului este cea a *polifosfaţilor condensaţi*, cîteva tipuri putînd fi urmărite în tabela 19.

Asupra *poli(clorurii de fosfonitril)* nu ne oprim deoarece ea a fost prezentată în paragraful referitor la metodele de obţinere a polimerilor anorganici.

Tabela 19

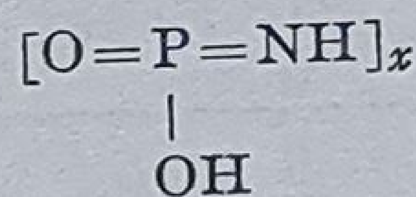
Tipuri de polifosfați condensați [8]

Fosfați	Compoziția și sarcina anionului	Gradul de condensare (n)	Tipul structural
Metafosfați	$(PO_3)_n^{n-}$	3—4 cicluri	O O(−) O(−) P O O O=P P=O O O(−)
Polifosfați	$(P_nO_{3n+1})^{(n+2)}$	1—106 unități structurale	O O O HO—P—O—P—O—P—OH O⁻ O⁻ O⁻
Izopolifosfați	$(P_nO_{3n+1})^{(n+2)}$	⩾ 4 unități structurale ramificate	O P O O O O P P O −O O− O O O P P O −O O− O O
Izometafosfați	$(P_nO_{3n})^{n-}$	⩾ 4, ciclu cu catene laterale	O O⁻ P O O O (−) (−) P P—O—P—O—O O O O O(−)

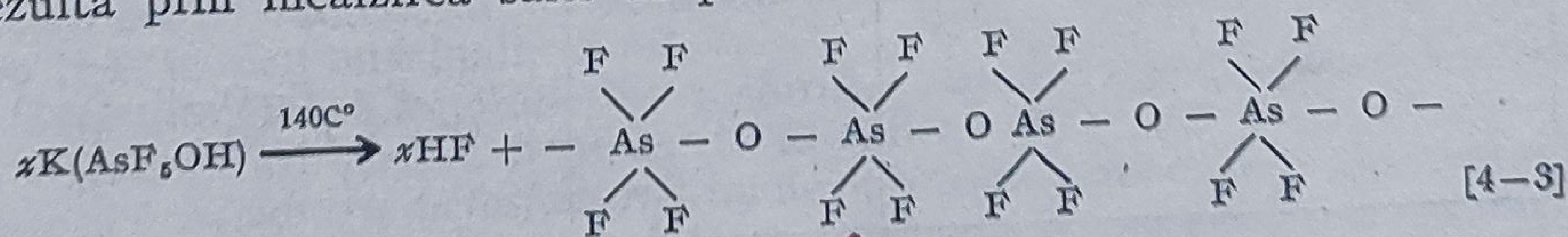
Tabela 19 (continuare)

Fosfaţi	Compoziţia şi sarcina anionului	Gradul de condensare (n)	Tipul structural
Ultrafosfaţi	O : P între 3 şi 2,5 (M + H)P=1	$\geqslant$ 4, combinaţie de cicluri şi catene	O ‖ O=P–O–P–O– O O O O=P–O–P O O P=O O O P O O O P=O O P=O O O=P–O–
P^{V} oxid	(P_4O_{10})	De la 1–∞	Tetraedri Reţele spaţiale

Între alte combinaţii macromoleculare ale fosforului se menţionează *fosfanul*, a cărui compoziţie corespunde formulei $[-N{=}P(NH)-]_x$ [87], *oxiazotura de fosfor* $(O{=}P{=}N)_x$, un produs solid care se descompune la 750°, *polimerul acidului imidofosforic* [88]:

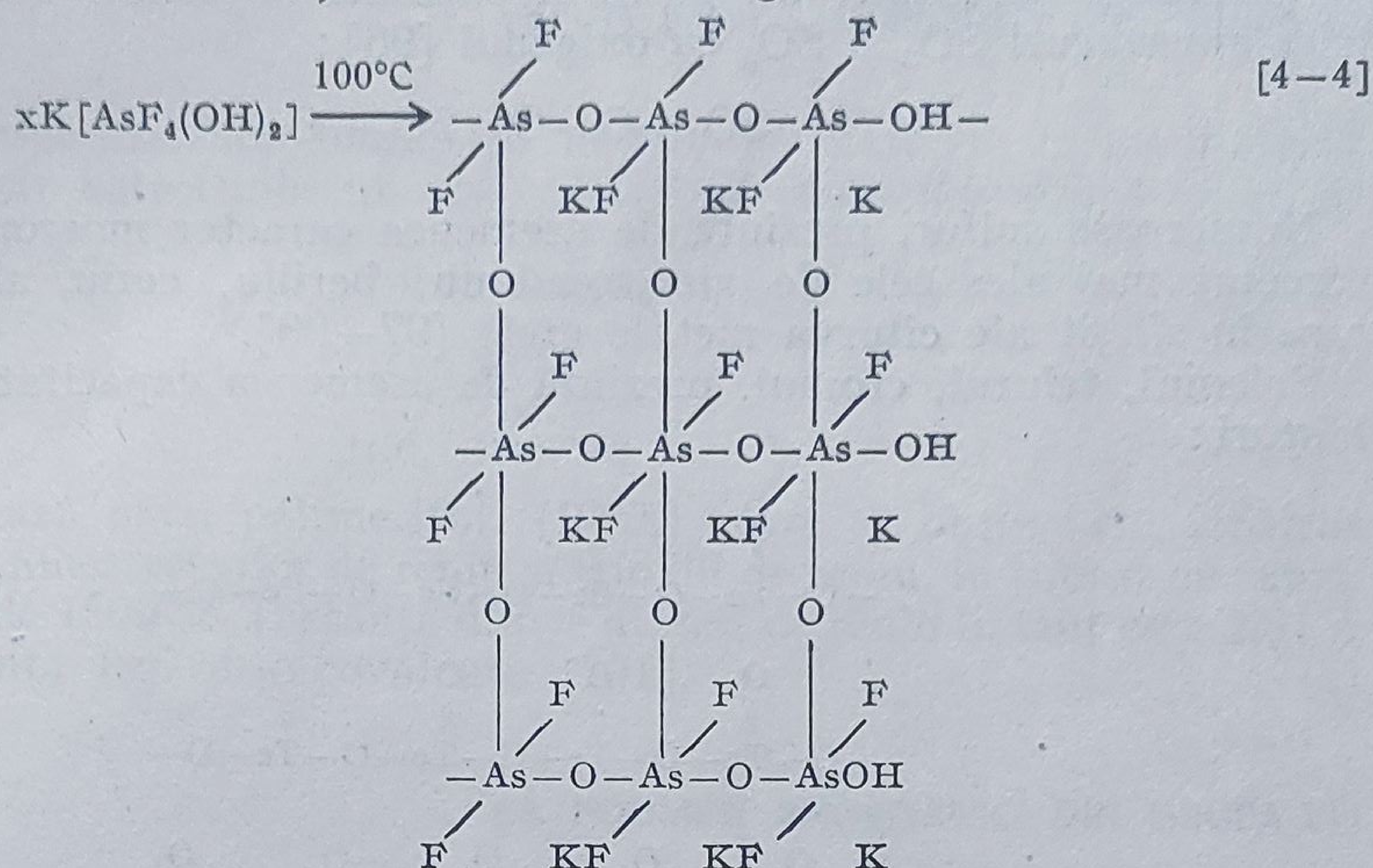


Se cunosc forme polimere ale oxizilor de vanadiu şi arsen, *poliarseniaţi macromoleculari*, foarte interesanţi fiind însă *fluoroarseniaţii polimerizaţi*, ce rezultă prin încălzirea sării de potasiu a acidului fluoroarsenic [89]:

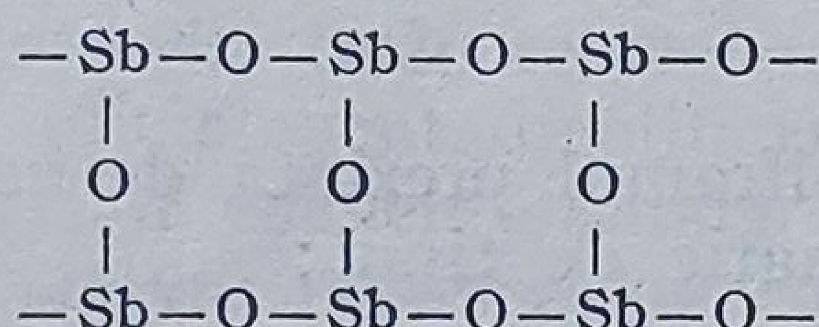


[4–3]

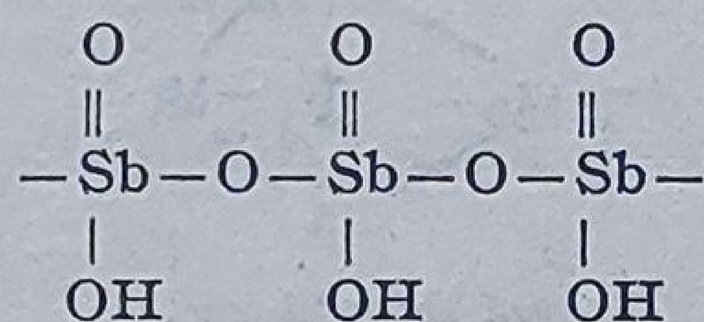
sau sub o formă de combinaţii reticulate, cu legături transversale:



Trioxidul de stibiu sub formă de mineral natural — *valentinit* — este un compus macromolecular avînd o structură sub formă de bandă [90]:

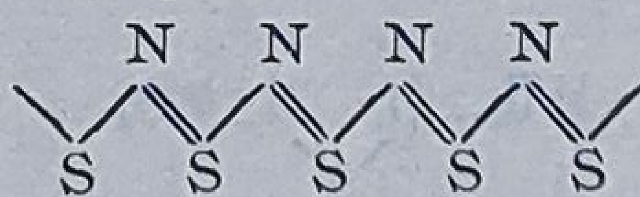


Stibiul, ca şi fosforul şi arsenul, formează *stibiaţi polimerizaţi*:

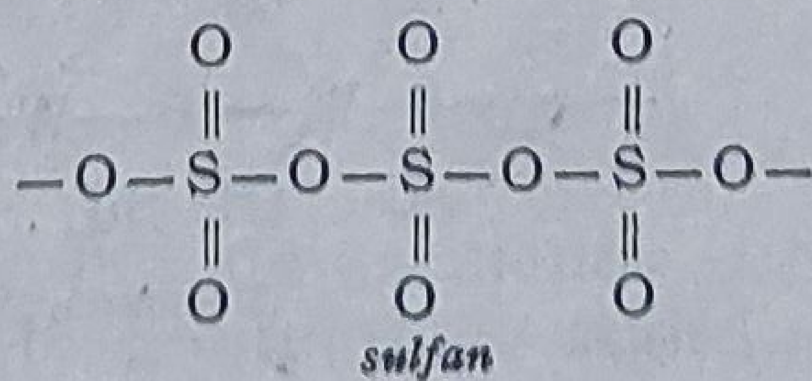


4.6. POLIMERI ANORGANICI DIN GRUPA VI

Formele macromoleculare ale sulfului elementar au fost deja discutate Dintre combinaţiile heterocatenare se cunosc cele cu oxigen, azot $(SN)_x$ cu următo area structură [91—93]:



Un compus al sulfului foarte interesant este *anhidrida sulfurică polimerizat ă* $(SO_3)_x$ care există sub două forme modificate asemănătoare asbestului şi are o structură liniară de forma [94, 95]:



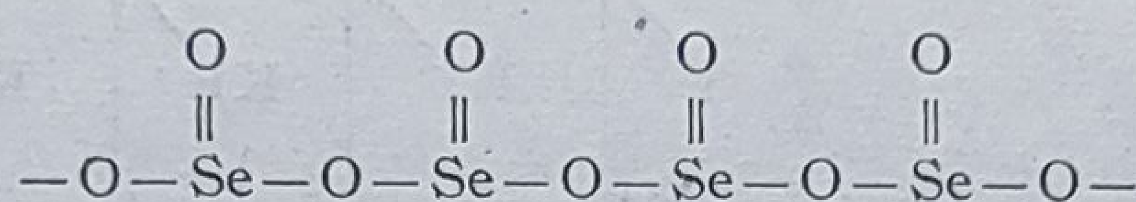
sulfan

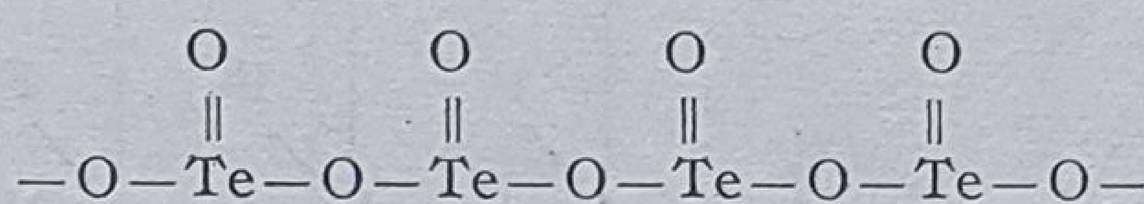
Combinaţii peroxidice au putut fi obţinute supunînd descărcărilor electrice amestecuri SO_2 şi SO_3 cu oxigenul [96]:

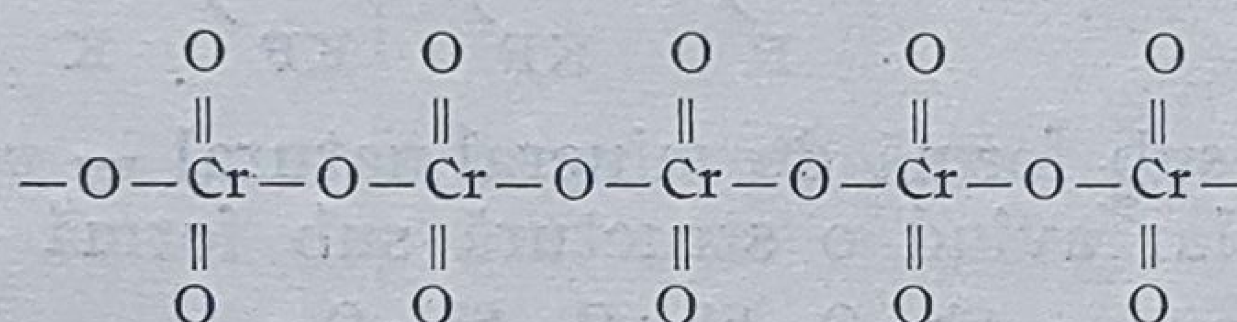


Numeroase sulfuri prezintă de asemenea caracter macromolecular. S-au cercetat mai ales cele de zinc, cadmiu, beriliu, ceriu, ale pămînturilor rare în sfîrşit ale cîtorva metale grele [97—99].

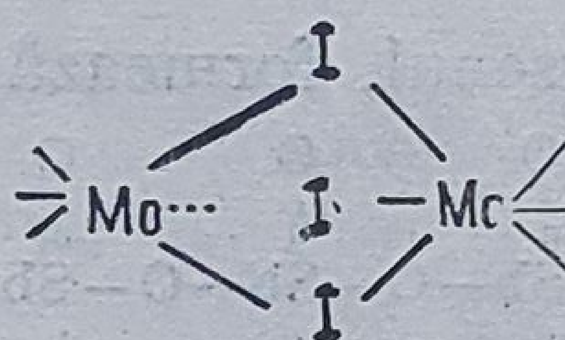
Seleniul, telurul, cromul, prezintă de asemenea capacitatea de a genera lanţuri:



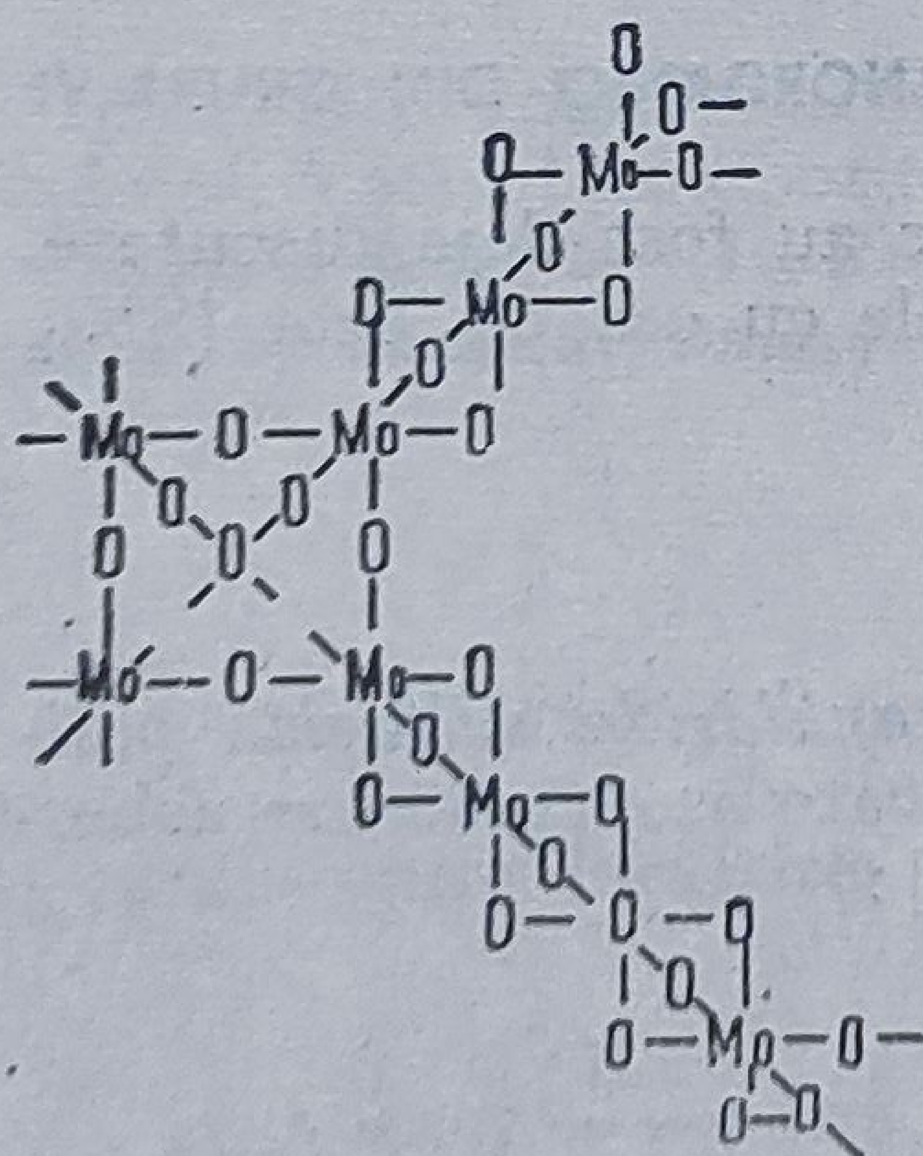




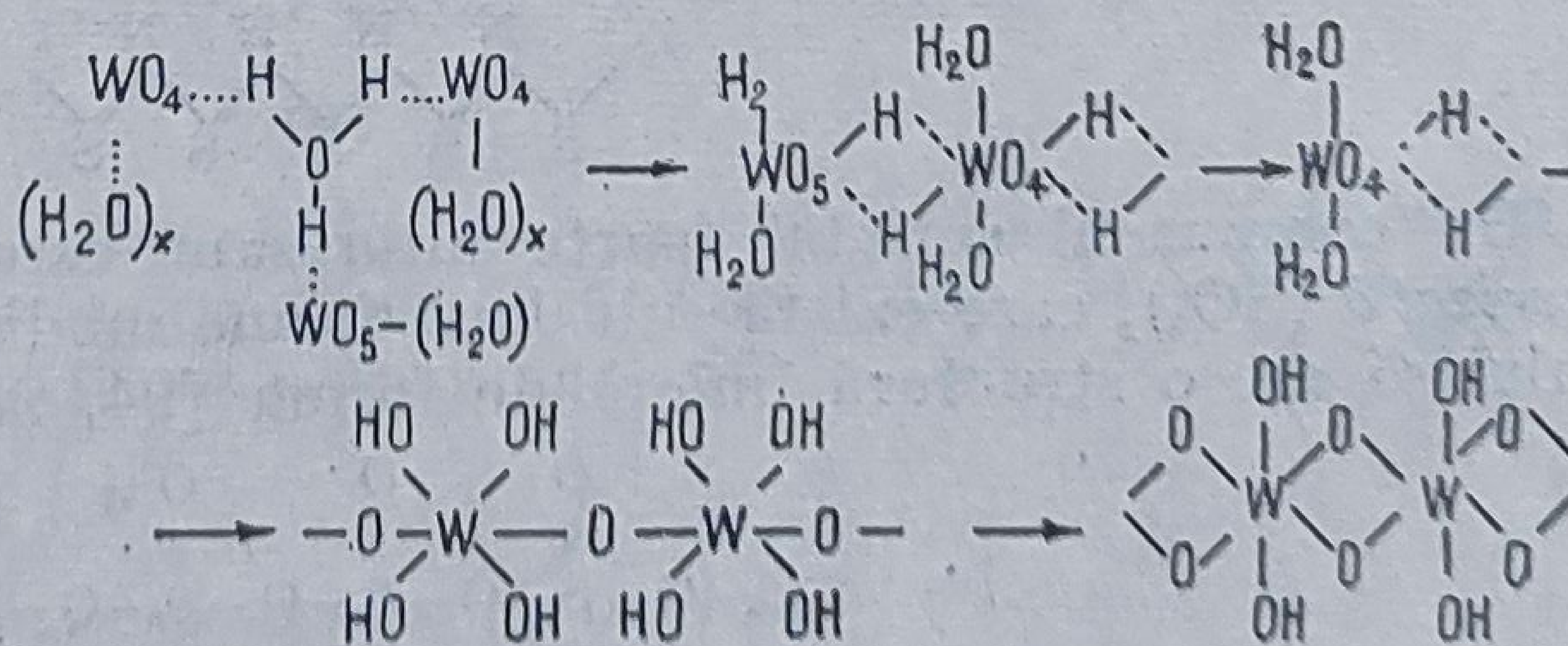
Cromul, molibdenul, wolframul prezintă de asemenea capacitatea de a forma compuşi de coordinaţie de tipul:



iodură de molibden polimerizată



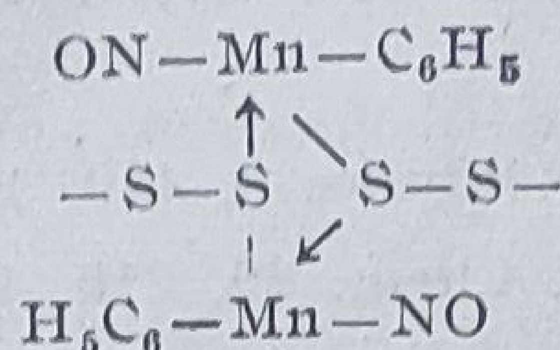
Structura lanţului polimer al *acidului fosfomolibdenic*



Formarea *poliwolframaţilor*

4.7. POLIMERI ANORGANICI DIN GRUPA VII

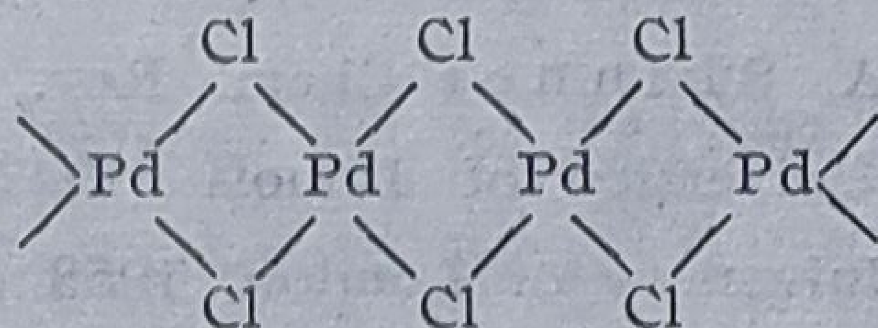
În această grupă prezintă combinații macromoleculare manganul și reniul.
Pentru mangan este cunoscut *ciclopentadienildinitrozildisulfura* cu structura [100]:



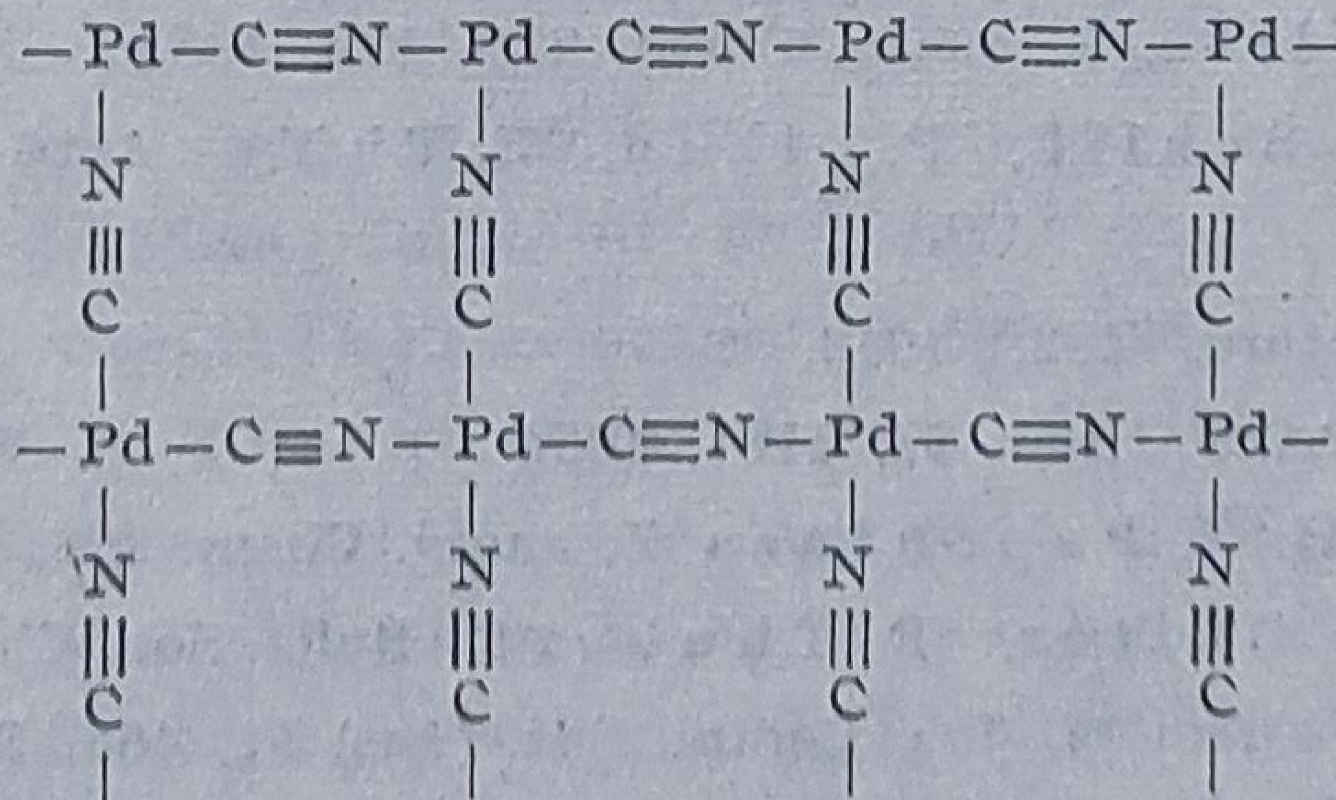
Reniul formează oxizi polimerizați $(ReO_2)_x$ care se obțin prin încălziri îndelungate ale amestecurilor de reniu și trioxid de reniu, în tuburi de cuarț, la temperaturi de 1500 °C. Distanța dintre atomii de reniu în lanț este 2,61 Å indicînd existența legăturii covalente [101].

4.8. POLIMERI ANORGANICI DIN GRUPA VIII

Dintre compușii fierului, caracter macromolecular prezintă hidroxizii, carburile, siliciurile.
În ultimul timp se discută din ce în ce mai mult compușii polimerizați ai fierului, de tip *ferocen* (diciclopentadienilfier) care vor fi mai pe larg discutați în cadrul polimerilor elementorganici.
Cobaltul prezintă în principal polimeri de coordinație elementorganici, utilizînd diferite *tetracetone*.
După părerea unor autori oxidul de nichel ar fi tot un compus macromolecular.
Clorura de paladiu, se prezintă sub formă de benzi infinite:



sau *cianurile* sale *complexe* sînt considerate polimeri reticulari cu structura [102]:



Pentru paladiu se mai indică de asemenea și capacitatea de a complexa cu tetracetone conducînd la polimeri de coordinație.

Bibliografie

[1] H. N. Stokes J. Am. Chem. Soc. 17, 275, 1895; 18, 629, 1896; 19, 782, 1897

[2] M. L. Huggins J. Chem. Physics 9, 440, 1941; 46, 1, 1942

[3] M. L. Huggins Ind. Engng. Chem. 35, 216, 1943

[4] M. L. Huggins Ann. N.Y. Acad. Sc. 45, 1, 1942

[5] M. L. Huggins J. Am. Chem. Soc. 64, 1712, 1942

[6] J. R. Van Vazer Himia i tehnologhią polimerov, 7, 27, 1965

[7] A. B. Burg Himia i tehnologhia polimerov, 7, 30, 1965

[8] V. V. Korşak *Progrese în chimia polimerilor* Ed. şt. Bucureşti 1968

[9] F. G. R. Gimblett *Inorganic Polymer Chemistry* London, Butterworths, 1963

[10] P. J. Flory *Principles of Polymer Chemistry* Cornell University Press, N.Y. 1953

[11] L. Pauling *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and cristals*. Cornell University Press Ithaka, N.Y. 1960

[12] L. T. Cottrell *The strength of the chemical Bonds*. Butterworth Sci. Publ. London. 1958.

[13] M. L. Huggins J. Am. Chem. Soc. 75, 4123, 1953

[14] H. Hartmann *Theorie der chemischem Bindung auf Quanten theoretischen Grundlagen*, Springer-Verlag, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1954

[15] H. O. Pritchard, H. A. Skinner Chem. Rev., 55, 748, 1955

[16] R. Steinman Thesis University of Illinois (1942) citat în [9]

[17] J. E. Proctor Thesis University of London, 1958 citat în [9]

[18] E. Thilo, H. Z. Grunze Z. anorg. Chem. 281, 262, 1955

[19] E. Thilo, I. Plaetschke Z. anorg Chem. 260, 297, 1949

[20] E. Thilo, I. Kolditz, Z. anorg. Chem. 278, 122, 1955

[21] K. Dornberger-Schiff, F. Liban, E. Thilo Acta Cryst. Comb. 8, 752, 1955

[22] J. Tollyday Nature, 182, 1012, 1958

[23] A. G. Repa J. Prikl. Himii 27, 1184, 1954

[24] H. A. Lehman, H. J. Papenfuss Z. anorg. Chem. 298, 130, 1959

[25] E. Carrière, H. Guiter, F. Thubert Bull. Soc. Chim. Fr. 796, 1949

[26] S. Kato, T. Yamauki J. Jap. Ceram. Soc. (Ass) 51, 465, 543, 640, 1943; 52, 11, 47, 1944

[27] I. Fridman J. Am. Chem. Soc. 72, 4570, 1950

[28] K. D. Ashley, W. B. Ionnes Ind. Engng. Chem. 44, 2857, 1952
[29] E. R. Schaw, J. F. Corwin, J. W. Edwards J. Am. Chem. Soc. 80, 1536, 1958
[30] E. Stiasny, O. Grimm Collegium, Haltingen 691, 505, 1927; 694, 49 1928 citat în [9]
[31] D. C. Bradley *Progress in Inorganic Chemistry*, Intersci. Publish. vol. II, NY 1960
[32] O. Schmitz-Dumont, F. Fuchtenbusch Z. anorg. Chem. 284, 278, 1957
[33] O. Schmitz-Dumont, G. Fischer Chem. Ing. Tech. 10, 528, 1958
[34] G. Gee Trans. Faraday Soc. 48, 515, 1952
[35] A. V. Tobolsky, A. J. Eisenberg J. Am. Chem. Soc. 81, 780, 1959
[36] D. M. Gardner, G. K. Fraenkel, J. Am. Chem. Soc. 78, 3279, 1956
[37] P. D. Barlett, G. J. Meguerian J. Am. Chem. Soc. 78, 3710, 1956
[38] M. Schmidt Z. anorg. Chem. 289, 158, 1957
[39] M. Schmidt, H. Dersin Z. Naturf. 14 b, 735, 1959
[40] F. Patat, F. Kollinsky Makromol. Chem. 86, 718, 1955
[41] F. Patat, M. Frömbling, Mh. Chem. 86, 718, 1955
[42] F. G. R. Gimblett Trans. Plast. Inst. 28, 65, 1960
[43] J. O. Konecky, C. M. Douglas J. Polymer Sci. 36, 195, 1959
[44] J. O. Konecky, C. M. Douglas, M. Y. Gray J. Polymer Sci. 42, 383, 1960
[45] F. G. R. Gimblett J. Polymer Sci. 60, 29, 1962
[46] H. Braeken Kgl. Norske Vindeskab. Selskabs. Forh. II 1929 Medd. 48, 169, 1930. c.a. 24, 5559, 1930
[47] C. D. West Z. Krist. 88, 173, 1934; 90, 555, 1935
[48] G. S. Jdanov, E. A. Sugam J. fiz. himii 20, 253, 1945
[49] I. Lindqvist Acta cryst, 10, 29, 1957
[50] D. T. Cromer J. Phys. Chem. 61, 1388, 1957
[51] C. Brink, A. E. van Arkel Acta cryst. 5, 506, 1952
[52] C. Brink, H. A. S. Kroese Acta cryst. 5, 433, 1952
[53] C. Brink, C. H. Mac. Gillavny Acta cryst. 2, 158, 1949
[54] P. Y. Fischer, N. E. Taylor, M. M. Harding J. Chem. Soc. 2303, 1960
[55] F. G. A. Stone *Inorganic Polymers* Acad. Press. New-York-London, 1962
[56] R. Kulakov Wisconsin Engng. 60, 18, 19, 56 citat în [8]
[57] K. Honjo J. Phys. Soc. Jap. 8, 776, 1953

[58] V. V. Korşak *Uspehi v oblasti sinteza elemento – organiceskih polimerov.* Izd. Nauka, Moskva, 1966
[59] E. Wiberg, O. Stecher Ber. 75, 2003, 1943
[60] A. F. Finholt, A. C. Bond, H. J. Schlesinger J. Am. Chem. Soc. 69, 1199, 1947
[61] E. Wiberg, A. May. Z. Naturforsch. 10b, 229, 1955
[62] I. A. Kohn, O. G. Gotter, R. A. Potter Am. Mineralogist 41, 355, 1956
[63] H. O. Douglas Jr. Yale Scient. Mah. 27, 12, 32, 36, 1956
[64] E. Wiberg, M. Schmidt Z. Naturforsch. 76, 577, 1953
[65] P. Debye, P. Scherer Physik Z. 17, 277, 1916
[66] O. Hassel, H. Mark Phys. Z. 25, 317, 1924
[67] A. W. Morrisson Research 6, 29, 1953
[68] A. E. Tyrrell Gas. Serv. 32, 254, 1953
[69] V. V. Korşak, V. Y. Kasatocikin, A. M. Sladkov, I. N. Kudreavţev, K. Usînbaev D.A.N., SSSR 136,1342, 1961
[70] H. Akamatu, H. Inokuchi, H. Takashi, Y. Matsunaga Bull. Chem. Soc. Japan 29, 574, 1956
[71] K. Midsuhima Tokai Technol. J. 17, 1, 1956
[72] S. Otani J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Soc. 59, 24, 1956
[73] K. H. Meyer Z. Angew. Chem. 41, 944, 1928
[74] J. H. de Boer, A. B. C. van Doorn Proc. Konikl. nederl. akad. wetensch. B. 57, 181, 1954.
[75] G. A. Bothomley, J. C. Blackman Nature, 171, 620, 1953
[76] G. Schott, W. Herrman, E. Hirschmann Angew. Chem. 68, 213, 1956
[77] G. Schott, E. Hirschmann Z. Anorg. allg. Chem. 288, 1, 9, 1956
[78] B. O. Hassel Z. Anorg. allg. Chem. 160, 152, 1927
[79] P. Royen, R. Schwartz Z. Anorg. allg. Chem. 215, 295, 1933
[80] A. Klemens Z. Elektrochem. 40, 488, 1934
[81] R. N. Smith, D. A. Joung, E. N. Smith, C. C. Carter Inorg. Chem. 2, 829, 1963
[82] E. Thiede, M. Thimann Ber. 59, 1703, 1926
[83] E. Zintl, K. Loosen Z. phys. A 174, 301, 1935
[84] E. Friderich, L. Sittig Z. Anorg. Chem. allg. Chem. 143, 293, 1925
[85] L. Coes Jr. Science 118, 131, 1953
[86] M. Goehring, K. Niedenzee, I. Sombeth Ber. 89, 1774, 1946; 90, 151, 232, 1957
[87] R. G. A. Otto, L. F. Andereith J. Am. Chem. Soc. 80, 58, 1958
[88] L. Kolditz Chem. Ges. in der DDR 5, 10, 145, 1958
[89] M. Y. Beurger, S. B. Hendricks Z. Kryst. 98, 1, 1937

[90] M. Goehring Quart. Revs. 10, 437, 1956

[91] M. Goehring, D. Voigt Naturwiss. 40, 483, 1953

[92] M. Goehring *Ergebnisse und Probleme der Schwefelstickstoffverbindungen Sc. Chim.* Akad. Verlag, Berlin 1957

[93] G. Hagg Z. Phys. Chem. 18, 206, 1932 citat în [8]

[94] H. Gerding Naturwiss. 25, 251, 1937

[95] W. Wanagat, J. Rademachers, R. Schwarz Z. Anorg. allg. Chem. 286, 81, 180, 1956

[96] I. Flahaut, M. Guittard C.r. 243, 1769, 1956

[97] M. Picon, M. Patric C.r. 243, 2046, 1956

[98] M. Picon, I. Flahaut C.r. 243, 2047, 1956

[99] T. S. Piper, G. Wilkinson J. Am. Chem. Soc. 78, 900, 1956

[100] A. Magneli Acta Chem. Scand. 11, 28, 1957

[101] L. Pauling *Priroda himiceskoi sveazi.* Moskva-Leningrad Goshimizdat 125, 147

Partea a doua

SINTEZA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI ELEMENTORGANICI

1
CONSIDERAŢIUNI GENERALE

Chimia compuşilor macromoleculari elementorganici se dezvoltă impetuos la limitele chimiei organice şi anorganice, urmărind stabilirea legităţilor sintezei şi transformărilor chimice ale acestor compuşi, dotaţi de cele mai multe ori cu proprietăţi neîntîlnite la polimerii organici.

În adevăr, după cum s-a subliniat deja, numeroase domenii ale tehnicii, reclamă cu necesitate materiale care prezintă o deosebită rezistenţă mecanică, termostabilitate ridicată, proprietăţi electroizolante care să se menţină în condiţii speciale de lucru, de conductibilitate electrică şi magnetică, ceea ce a făcut, ca în dezvoltarea sa, chimia macromoleculară să nu se mai poată limita la aşa numitele elemente organogene — carbon, hidrogen, oxigen, azot, sulf, diferiţi halogeni, — ci să apeleze în acest scop la toate elementele sistemului periodic.

Siliciul a fost primul solicitat. La începutul dezvoltării acestui domeniu s-a presupus, că datorită vecinătăţii sale cu carbonul, în sistemul periodic, se va putea întemeia o nouă ramură, de proporţiile chimiei organice, însă curînd s-a constatat că spre deosebire de carbon, înlănţuirile de siliciu sînt mult mai instabile şi interesul pentru combinaţiile sale macromoleculare a înregistrat un regres momentan. Ulterior, pentru a evita instabilitatea lanţurilor de siliciu s-a trecut la sinteza macromoleculelor, pe schelete catenare constînd din alternarea acestuia cu oxigenul. Astfel în perioada 1937—1941, a apărut o nouă clasă de compuşi macromoleculari, denumiţi *organosiloxani* [1—5].

Polimerii elementorganici de acest tip se caracterizează prin lanţuri principale de $\gt Si-O-$ încadrate de radicali organici, manifestînd din acest motiv caracter mixt — organic şi anorganic. S-au obţinut spre exemplu în acest cadru *siliconii*, aparţinînd uneia dintre ramurile cele mai noi ale chimiei moderne, cu multiple utilizări, care se situează în domeniul cuprins între combinaţiile total alchilate ale siliciului (organo-silicice) în care predomină partea organică şi silicaţii propriu-zişi care aduc elementul anorganic.

Rezultă clar că siliconii vor prezenta un caracter anorganic cu atît mai pronunţat, cu cît partea lor organică este mai redusă cantitativ. Deci acest caracter va fi cel mai accentuat la siliconii conţinînd radicalii cei mai săraci

în atomi de carbon. Astfel rezistența și stabilitatea la temperatură, unele dintre cele mai bune proprietăți ale lor, sînt maxime la *metilsiliconi* și descresc la cei conținînd radicali organici superiori metilului.

Ulterior s-au dezvoltat și în prezent își găsesc diverse aplicații o varietate mare de polimeri elementorganici. Alături de cei silico-organici pot fi menționați compușii macromoleculari pe bază de esteri ai acidului ortotitanic, *poli(clorură de fosfonitril)*, polichelați ai diferitelor metale, etc. S-au ridicat în fața acestui domeniu serioase probleme teoretice.

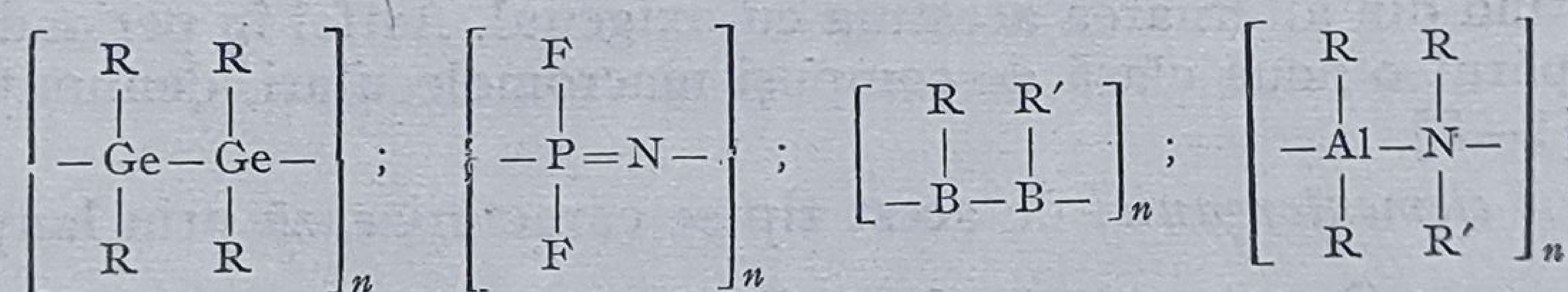
Sînt insuficient elucidate principiile generale ce stau la baza formării moleculelor constituite din lanțuri anorganice ale diferitelor elemente. Mai este cunoscut faptul că la formarea *poli(organosiloxanilor)* apar întotdeauna combinații ciclice care servesc drept ,,*monomeri*'' în sinteza compușilor macromoleculari. Pe de altă parte se știe că pînă în prezent nu s-au obținut substanțe nesaturate de tip RnE=ERn care în urma unui proces de polimerizare să genereze, analog sintezei compușilor macromoleculari organici polimeri homo- și heterocatenari, produse cu masă moleculară ridicată [6—12].

Înainte de a trece la discutarea factorilor principali ce condiționează capacitatea elementelor de a genera molecule anorganice ciclice și catenare încadrate de radicali organici și grupe elementorganice, vom încerca definirea și caracterizarea generală a acestei clase de compuși macromoleculari.

Polimerii elementorganici pot prezenta structuri liniare, ramificate sau tridimensionale constituite din unități ce se repetă, conținînd alte elemente decît atomul de carbon. Într-o formă cu totul generală, acești compuși pot fi prezentați ca $[-M-L-]_n$ în care n este un număr relativ mare, iar —M—L— este unitatea structurală.

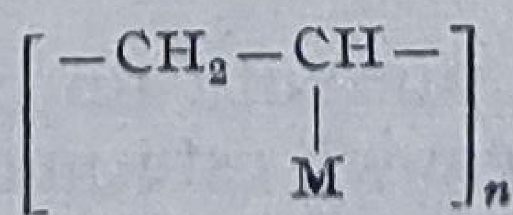
Legăturile —M—L— pot manifesta un caracter variabil de la predominant covalent la predominant ionic, incluzînd și posibilitatea de încatenare covalent-coordinativă.

Atomii M și L alcătuind lanțul de bază, pot fi diferiți sau de aceeași natură și conțin grupări laterale, de obicei organice [13]. Cîteva tipuri obișnuite sînt:



Acești polimeri pot fi *homo-* sau *heterocatenari*, după cum catena principală este alcătuită dintr-un singur element sau două sau mai multe elemente diferite (tabela 20).

O grupă importantă și numeroasă a polimerilor homocatenari este aceea conținînd compuși macromoleculari cu lanțuri principale C—C, celelalte elemente formînd substituenții laterali. Într-o prezentare generală aceștia s-ar putea scrie:



M—substituentul.

Tabela 20

Tipuri de polimeri elementorganici homo- şi heterocatenari [13]

Homocatenari

Polimeri conţinînd un singur element în lanţul de bază:

$$(-S-S-)_n;\ \left(-\overset{R}{\underset{R}{Ge}}-\overset{R}{\underset{R}{Ge}}-\right)_n;\ \left(-\overset{R}{\underset{R}{Si}}-\overset{R}{\underset{R}{Si}}-\right)_n;\ \left(-CH_2-\underset{M^*}{CH}-\right)_n$$

Heterocatenari

Polimeri conţinînd două elemente în lanţul de bază:

$$\left(-\overset{R}{\underset{R}{Si}}-O-\right)_n;\ \left(-\overset{R}{\underset{R}{P}}=N-\right)_n;\ \left[\begin{array}{c} Al-O- \\ O \quad O \\ H_3C-C \quad C-CH_3 \\ \underset{H_2}{C} \end{array}\right]$$

Polimeri conţinînd 3 sau mai multe elemente în lanţul de bază:

$$\left[-\overset{R}{\underset{R}{Si}}-O-\right]_n \wedge\!\!\vee\!\!\wedge \left[-\overset{OSiR'}{\underset{OSiR'}{Ti}}-O-\right]_m \qquad \left[-\overset{R}{\underset{R}{Si}}-O-\right]_n \wedge\!\!\vee\!\!\wedge \left[-\overset{OR'}{Al}-O-\right]_m$$

$$\left[\begin{array}{c} R \quad R' \\ OH \quad \diagdown\!\diagup \\ |\quad\ \ O-P \\ Cr \qquad\quad O \\ |\quad \ \ O-P-O \\ O \qquad \diagup\!\diagdown \\ | \qquad R \quad R' \end{array}\right]_n \qquad \left\{\left[-\overset{R}{\underset{R}{Si}}-O-\underset{\underset{|}{O}}{Al}-O-\left[-\underset{\underset{|}{O}}{\overset{R}{Si}}-O-\right]_y-\underset{\underset{|}{O}}{Fe}-O-\right]\right\}_n$$

* M-element

Alţi polimeri elementorganici homocatenari sînt cei de tipul $-\underset{R}{\underset{|}{M}}-$, cei mai cunoscuţi fiind ai siliciului, germaniului, staniului, azotului, fosforului, arseniului, stibiului, sulfului, caracterizaţi în genere ca substanţe nestabile şi cu masă moleculară redusă.

A doua grupă importantă este cea a combinaţiilor macromoleculare elementorganice heterocatenare, a căror formă generală a fost deja exprimată: $[-M-L-]_n$. Aceasta este mai numeroasă şi include majoritatea combinaţiilor elementorganice cunoscute astăzi.

Toate elementele capabile într-un fel sau altul să ia parte la formarea macromoleculelor se pot împărţi în două mari categorii: prima conţine acele elemente ce participă la formarea lanţului principal, a doua pe cele ce încadrează catena. Primele sînt polivalente şi alcătuiesc catenele macromoleculare, legîndu-se unele de altele, cu alte elemente, sau cu grupe de elemente.

Deşi pare posibil un număr enorm de combinaţii, cele capabile să conducă la compuşi macromoleculari cu lanţuri anorganice sînt doar cîteva. Oxigenul, azotul sînt elementele cele mai obişnuite (L), alături de o serie de liganzi complecşi organici ce stau la baza polimerilor de coordinaţie, care oferă posibilitatea încatenării cu cele de tip M, care la rîndul lor sînt de asemenea limitate ca număr: Si, B, Ti şi Al sînt cele mai frecvent întîlnite. Tabela 21 conţine combinaţii de elemente cel mai frecvent întîlnite ce stau la baza polimerilor de tip $[-M-L-]_n$.

Tabela 21

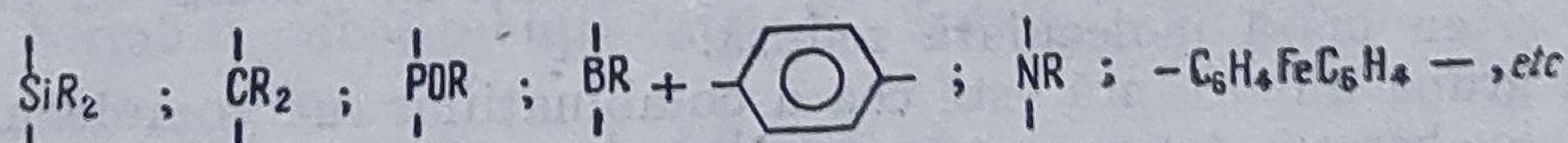
Combinaţii de elemente ce generează polimeri de tip $(-M-L-)_n$ [13]

	L			
	M	O	N	Alte elemente
Grupa III				
B		+[1]	+	
Al	+	+	+	P
Grupa IV				
Si	+	+	+	
Ge	+	+		
Sn		+		
Pb		+		
Grupa V				
P	+	+	+	
As	+	+	+	B
Sb	+	+	+	
Grupa VI				
S	+	+	+	
Se	+	+	+	
Te	+	+	+	
Metalele de tranziţie care formează alcoxizi polimeri şi carboxilaţi		+		

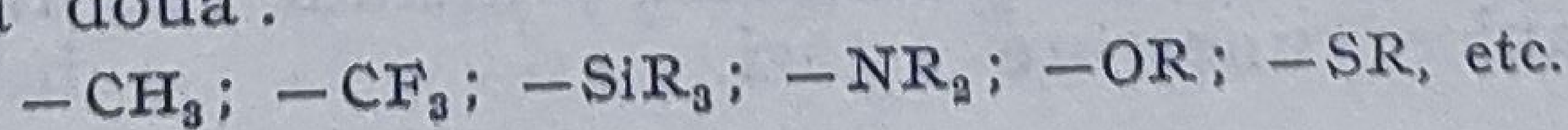
[1] Combinaţiile elementare menţionate
[2] M=L — se formează polimeri homocatenari de tip $(-M-M-)_n$

Elementele care încadrează catena macromoleculei sînt monovalente. Printre acestea se numără: hidrogenul, fluorul, clorul, bromul, iodul, etc.

De asemenea grupările care participă la alcătuirea polimerilor elementorganici se pot împărţi în grupe ce intră în constituţia catenei principale şi grupe ce-o încadrează. Din prima categorie fac parte:



şi din cea de a doua:



2

CAPACITATEA ELEMENTELOR DE A FORMA POLIMERI ELEMENTORGANICI

Căile ce conduc la obţinerea compuşilor macromoleculari cu lanţuri anorganice sînt numeroase, pe de o parte, datorită numărului mare de elemente ce pot fi utilizate în acest scop, iar pe de altă parte datorită diversităţii legăturilor chimice ce pot rezulta la obţinerea lor. În formarea acestor compuşi două tipuri de legături chimice joacă un rol important: cel covalent şi cel coordinativ.

S-a constatat că în procesul de sinteză a polimerilor anorganici ciclici sau catenari, încadraţi cu radicali organici sau grupe elementorganice, combinaţiile homociclice nu îndeplinesc un rol important, iar polimerii homocatenari obţinuţi nu se caracterizează prin grade de polimerizare ridicate. Capacitatea carbonului de a forma combinaţii homociclice sau homocatenare stabile îl diferenţiază esenţial de celelalte elemente şi chiar de metaloidele din aceeaşi grupă a sistemului periodic.

Cercetînd valorile energiilor de legătură pentru o serie de elemente se constată că energia legăturii C—C este mai mare decît cea M—M, pentru alte elemente, iar pe de altă parte prima este mai inertă decît cea de a doua (tabela 22).

Tabela 22

Energia legăturii M—M, kcal/mol [12]

Legătura	Energia de legătură			Legătura	Energia de legătură		
	[14]	[15]	[16]		[14]	[15]	[16]
C—C	83,1	66,2	64	As—As	32,1	35	38
Si—Si	42,2	45	50	Sb—Sb	30,2	29	34
Ge—Ge	37,6	45	40	S—S	50,9	54	50
N—N	38,4	21	32	Se—Se	44,0	41	42

Carbonul formează diferite tipuri de molecule înlănţuite — liniare, rami ficate, reticulate, ciclice, în timp ce, pentru alte elemente (atît metale cît şi metaloide) formarea macromoleculelor homocatenare nu este caracteristică. Se cunosc doar lanţuri scurte avînd la bază legături M—M.

Spre exemplu, cea mai lungă macromoleculă de siliciu cunoscută este cea în care se încatenează prin legături directe 25 atomi de siliciu ($Si_{25}Cl_{52}$); de obicei sînt mai scurte, ca: $Si_{10}F_{11}$, Si_4Br_{10}, Si_6H_{14}, sau dacă intervin şi radicali organici $Si_9(C_6H_5)_{16}\cdot(CH_3)_4$ [12]. Încercări de a realiza polimer

elementorganici homocatenari cu ajutorul altor elemente au condus de fiecare dată la obținerea unor lanțuri de lungimi nesatisfăcătoare. În cadrul polimerilor elementorganici heterocatenari posibilitățile sînt mult mai largi, chiar comparativ cu chimia carbonului, dar totuși limitate de capacitatea elementelor de a forma prin interacțiune reciprocă molecule ciclice sau catenare. Această capacitate este determinată de particularitățile lor structurale, determinate în principal de aranjamentul electronic. Un rol esențial îl îndeplinesc în acest sens electronegativitatea elementelor și hibridizarea electronică a atomilor.

În scara electronegativității (tabela 23), atomul de carbon ocupă o poziție intermediară, între elementul cu electronegativitate maximă — fluorul ($X_F = 4{,}0$) și cel cu electropozitivitate maximă Cs ($X_{Cs} = 0{,}8$), ceea ce determină capacitatea sa de a da relativ cu aceeași ușurință atît ioni pozitivi cît și negativi, de a fi puțin expus atît atacului electrofil cît și nucleofil, încatenările sale caracterizîndu-se din acest motiv, prin deosebită stabilitate comparativ cu a celorlalte elemente.

Tabela permite o concluzie mai generală și anume că elementele cu electronegativitate superioară carbonului, generează homocatene sau cicluri mai puțin stabile, datorită tendinței lor electronacceptoare mai accentuate; dar și în cazul invers, pentru elementele care au electronegativități inferioare, celei caracteristice atomului de carbon, stabilitatea lanțului M—M, se reduce de asemenea, de această dată ca urmare a tendinței electronodonoare crescute a elementului. Astfel legăturile B—B, Si—Si, P—P, As—As, Ge—Ge, se oxidează ușor și sînt mai instabile decît legătura C—C.

Stabilitatea legăturilor dintre elemente, avînd electronegativități superioare sau inferioare carbonului, este determinată în principal de posibilitatea compensării celor două tendințe contradictorii caracteristice elementului constituent al lanțului — de a accepta sau dona electroni.

Comparînd valorile medii ale electronegativităților specifice perechilor de elemente —M—L—, conlucrînd la alcătuirea lanțului, rezultă că pentru cele mai numeroase dintre ele acestea se apropie de electronegativitatea atomului de carbon. I. Haiduc [17, 18] arată că heterociclurile și polimerii anorganici, încadrați de grupe organice, formate prin asemenea succesiuni (—M—L—), prezintă valori medii ale electronegativității cuprinse în intervalul 0,35—0,40 unități din electronegativitatea carbonului. Este cazul caracteristic al următoarelor perechi de elemente:

B—N	Al—N	Si—N	Ge—N	Ti—N	Sn—N	(Pb—N)
B—O	Al—O	Si—O	Ge—O	Ti—O	Sn—O	Pb—O
B—S	(Al—S)	Si—S	Ge—S	(Ti—S)	Sn—S	Pb—S
P—N	As—N	(Sb—N)	S—N	Se—N	—	—
P—O	As—O	Sb—O	—	Se—O	Mo—O	W—O
P—S	As—S	Sb—S	S—S	Se—S	—	—

Toate aceste perechi, cu excepția celor închise în paranteze, conform datelor din literatură, aparținînd lui K. A. Andrianov, F. G. A. Stone și I. Haiduc [8, 9, 12, 18, 19] sînt capabile să formeze cicluri sau polimeri.

Tabela 23

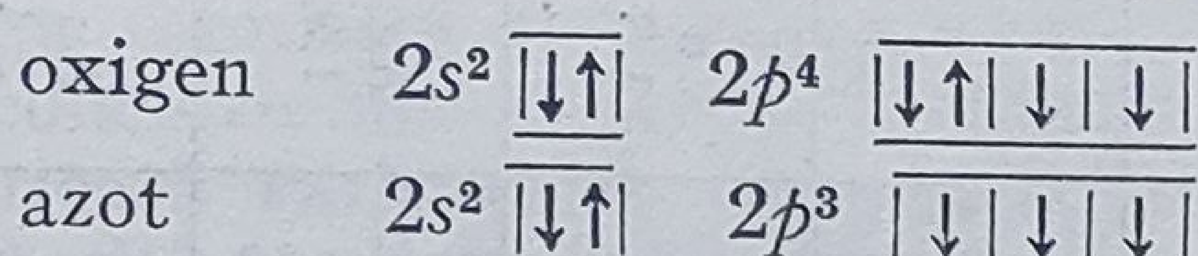
Electronegativitatea elementelor în scara lui Pauling [11]

Li 1,0	Be 1,5	B 2,0											C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5											Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,8	Zn 1,9	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	J 2,5
Cs 0,8	Ba 0,9	La-Lu 1,1—1,2	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2
Fr 0,8	Ra 0,9	Ac 1,1	Th 1,3	Pa 1,5	U 1,7	Np-No 1,3										

Alături de valoarea electronegativității, importantă pentru realizarea lanțurilor de tip $[-M-L-]_n$ este și hibridizarea norului electronic al elementului, deja amintită. Aceasta determină numărul și caracterul legăturilor chimice, prezența sau absența electronilor neînperecheați, a orbitelor libere, numărul de coordinație al elementului. Acesta din urmă reprezentînd numărul de atomi ai elementului L, capabil să se unească cu atomii M, este hotărît însă în mare măsură și de factorul steric, mai precis de raportul volumelor atomilor dați.

Ciclurile anorganice și lanțurile moleculare rezultă prin succesiunea a cel puțin două elemente de electronegativități diferite mai mari decît ale carbonului (oxigen, azot), mai mici ca ale acestuia — Pb, Ti, As, Sb sau apropiate S și Se, acest fapt influențînd hotărîtor tipul legăturilor pe care le generează prin interacțiuni reciproce.

Astfel elementele electronegative — oxigenul și azotul, caracterizate prin următoarea structură a stratului electronic de valență:



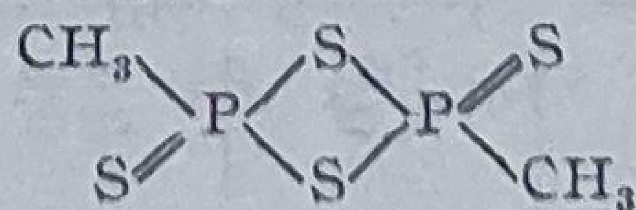
formează legături chimice cu ajutorul orbitalelor p, preferențial covalente și realizează între ele un unghi de 90°. În același timp ele păstrează perechi de electroni liberi, ceea ce le conferă capacitatea formării suplimentare a legăturilor de coordinație sau a delocalizărilor intramoleculare, utilizînd orbitalele libere ale elementului cu care se leagă, manifestînd de data aceasta o hibridizare parțială, care determină creșterea unghiului de valență peste 90°.

S-au constatat la heterociclurile anorganice, variații într-un domeniu larg ale unghiurilor de valență ale O< sau N< și anume între 112°±4° în *trimetil borazol* [20] și 142,5° în *octametilciclotetrasiloxan* [21] în cazul oxigenului sau de la 91,7°±2° în N— *bis* — (trimetilsilil) *tetrametilciclodisilazan* [22] la 131° în *octaclorciclotetrafosfazen* [23] și *octametilciclotetrafosfazen* [24] la azot, dovedind fie delocalizarea electronilor pari liberi sau, antrenarea lor în actul hibridizării parțiale cu orbitalele p, ale altor elemente.

Datorită capacității de a-și modifica unghiul de valență oxigenul, azotul și sulful prezintă posibilități mari de a forma și polimeri heterociclici și heterocatenari cu numeroase elemente de electronegativitate redusă.

Sulful și seleniul, de electronegativitate comparabilă cu a carbonului se manifestă ca elemente bivalente, distribuția caracteristică a electronilor în stratul exterior fiind ns^2 și np^6.

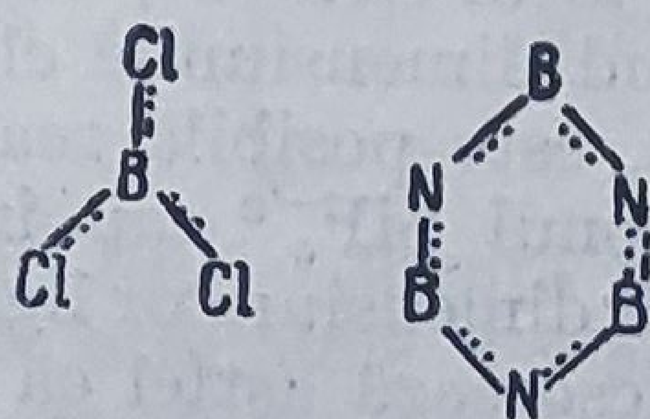
Ca și în cazul precedent și aceste elemente prezintă capacitatea de a-și modifica unghiul de valență, dar într-un mod particular. În stare bivalentă, valoarea unghiului acestor elemente atinge 90° ca în cazul H_2S, dar poate coborî la 75° în *tetrametilciclodisililtian*, sau crește la 107° în *octacicluri* (S_8). La sulf se constată o tendință accentuată de a-și micșora unghiul de valență sub 90° formînd compuși ca:



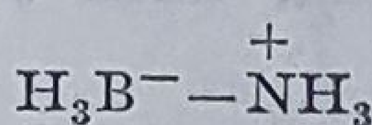
în care unghiul este 84° [25]. Aceeaşi tendinţă se observă şi la ciclurile din patru termeni, care se formează însă cu condiţia participării unor atomi de natura borului, siliciului, fosforului ; nu se cunosc asemenea cicluri cu oxigen (excluzîndu-i pe cei de coordinaţie) şi doar unul singur cu azotul $-S_2N_2$.

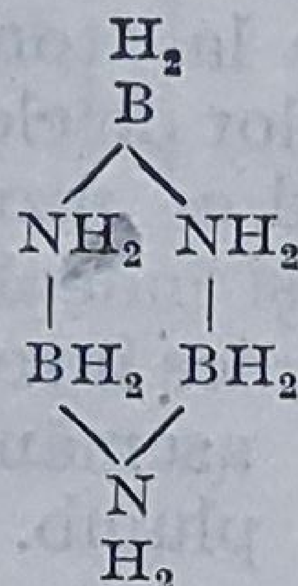
Vom examina în continuare succint, problema realizării hibridizării la elementele mai electropozitive decît carbonul, tot pe baza dispunerii lor relative în sistemul periodic al elementelor.

Atomii elementelor grupei III-a, se caracterizează în compuşii lor prin hibridizări sp^2 sau sp^3, rămînînd o orbită p liberă care poate accepta perechi de electroni neparticipanţi. În cazul borului aceasta se poate realiza pe două căi : fie prin delocalizarea în interiorul moleculei, a electronilor pari neparticipanţi ai atomului, aparţinînd elementului cu care se uneşte, avînd ca rezultat formarea legăturilor π suplimentare :



sau a monomerilor de coordinaţie şi a compuşilor ciclici, favorizată de existenţa hibridizării sp^3 însoţită de apariţia legăturilor σ suplimentare, între bor şi elementele legate de el :





Celelalte elemente ale grupei — aluminiul, galiul, indiul şi taliul prezintă capacitate mai mare de utilizare a orbitalelor p libere, ceea ce determină capacitatea lor de a genera compuşi în care numărul lor de coordinaţie este 4 sau chiar 6, atunci cînd se folosesc suplimentar şi orbitale d, avînd ca rezultat formarea ciclurilor de coordinare şi a lanţurilor macromoleculare care se întîlnesc în complecşi sau polichelaţi.

Elementele aparţinînd grupei a IV-a posedă patru electroni liberi în norul electronic de valenţă. Analizînd compoziţia acestei grupe se constată că atomul de carbon prezintă o serie de particularităţi. Astfel, în realizarea compuşilor săi chimici se manifestă trei tipuri de hibridizare : sp^3 — 4 legături, dispunere tetraedrică, sp^2 — trei legături, dispunere triunghiulară + 1

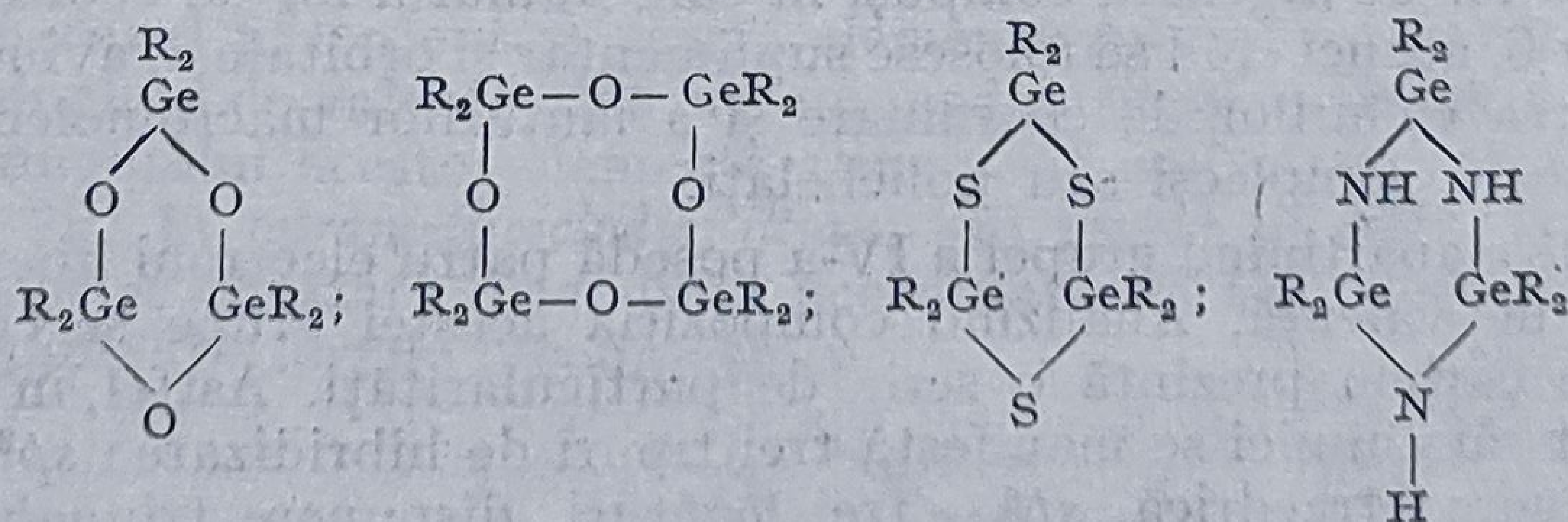
legătură π, *sp* — 2 legături — dispunere liniară + 2 legături π. Carbonul nu posedă orbitale *d*, de unde rezultă că în compuşii hibrizi el foloseşte toţi electronii de valenţă şi toate orbitalele.

Celelalte elemente ale subgrupei principale (Si, Ge, Sn, Pb), în aceeaşi stare de valenţă, prezintă o serie de caracteristici ce le diferenţiază de carbon. Astfel posedă orbitale *d* libere, iar cei patru electroni de valenţă participă la hibridizarea sp^3, asigurînd formă tetraedrică compuşilor rezultaţi. Tendinţa formării legăturilor π este neînsemnată deci Si, Ge, Sn, Pb, nu vor forma monomeri stabili conţinînd duble legături de tip Si=E; Ge=E; Sn=E; Pb=E, legăturile hibride *sp* şi sp^2 nefiindu-le caracteristice. Datorită instabilităţii compuşilor hibrizi de tip *sp* şi sp^2 formele de tipul R_2SiO, R_2SiNR' şi R_2SiS polimerizează [7, 8, 17, 19, 26].

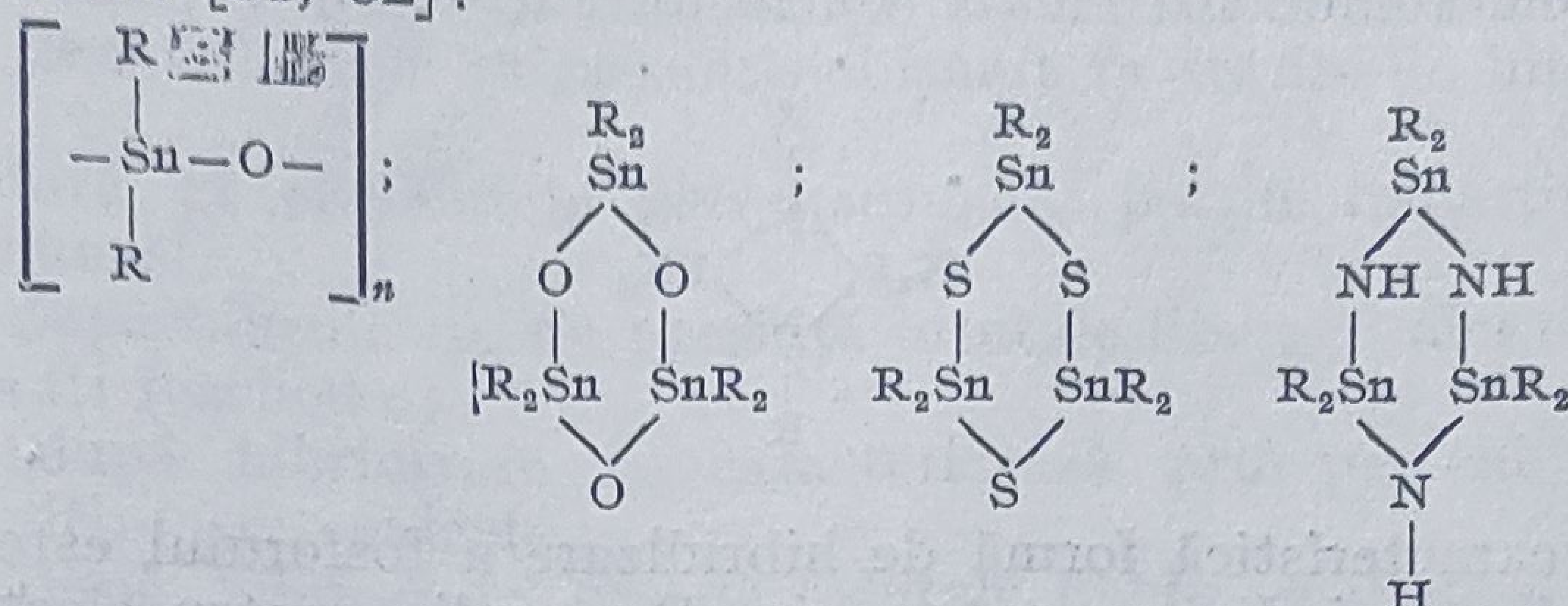
Pe de altă parte prezenţa a cinci orbitale *d* libere la siliciu principial ar permite formarea a încă 5 legături coordinative prin completarea cu perechi de electroni liberi ai altui element, dar acest fenomen este puternic condiţionat steric. Astfel cînd dimensiunile elementului cu care interacţionează sînt suficient de mici, este posibilă realizarea la siliciu a numărului de coordinaţie 6, ca în anionul SiF_6^{-2} sau în anumiţi complecşi ai SiF_4 cu amine. Pe măsura creşterii dimensiunilor ligandului, numărul de coordinaţie al acestui element se micşorează astfel că ionul $SiCl_6^-$ este instabil, iar analogul său cu bromul, practic inexistent. Dar siliciul manifestă numărul de coordinaţie 5 în complecşii intermediari [27] fapt deosebit de important pentru chimia ciclurilor şi polimerilor care conţin acest element. În raport cu oxigenul, siliciul prezintă numărul de coordinaţie 4, dar în anumiţi complecşi, mai rar întîlniţi acesta este 6 aşa cum se întîmplă de exemplu în *acetilacetonaţii complecşi* [28].

Existenţa orbitalelor *d* libere la atomul de siliciu permite delocalizarea în interiorul moleculei a perechilor de electroni liberi de la atomii de oxigen, azot, clor legaţi de siliciu, avînd ca rezultat apariţia legăturilor duble între asemenea perechi de elemente şi îndeplinind un rol determinant în chimia polimerilor şi a ciclurilor anorganice întrucît influenţează stabilitatea termică a acestor compuşi. Concluzii asemănătoare rezultă şi pentru celelalte elemente — germaniu, staniu, plumb.

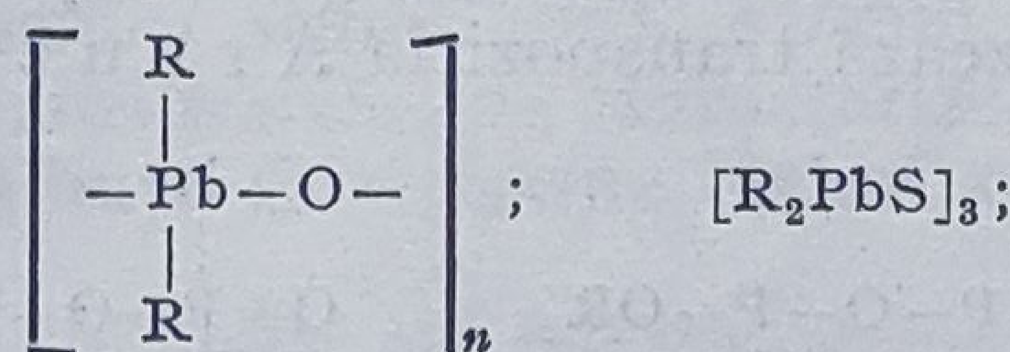
Compuşii de tip R_2GeO, R_2GeNR' sau R_2GeS nu prezintă monomeri ci aşa cum îi caracterizează literatura de specialitate sînt polimeri cu grad redus de polimerizare. [29, 30]:



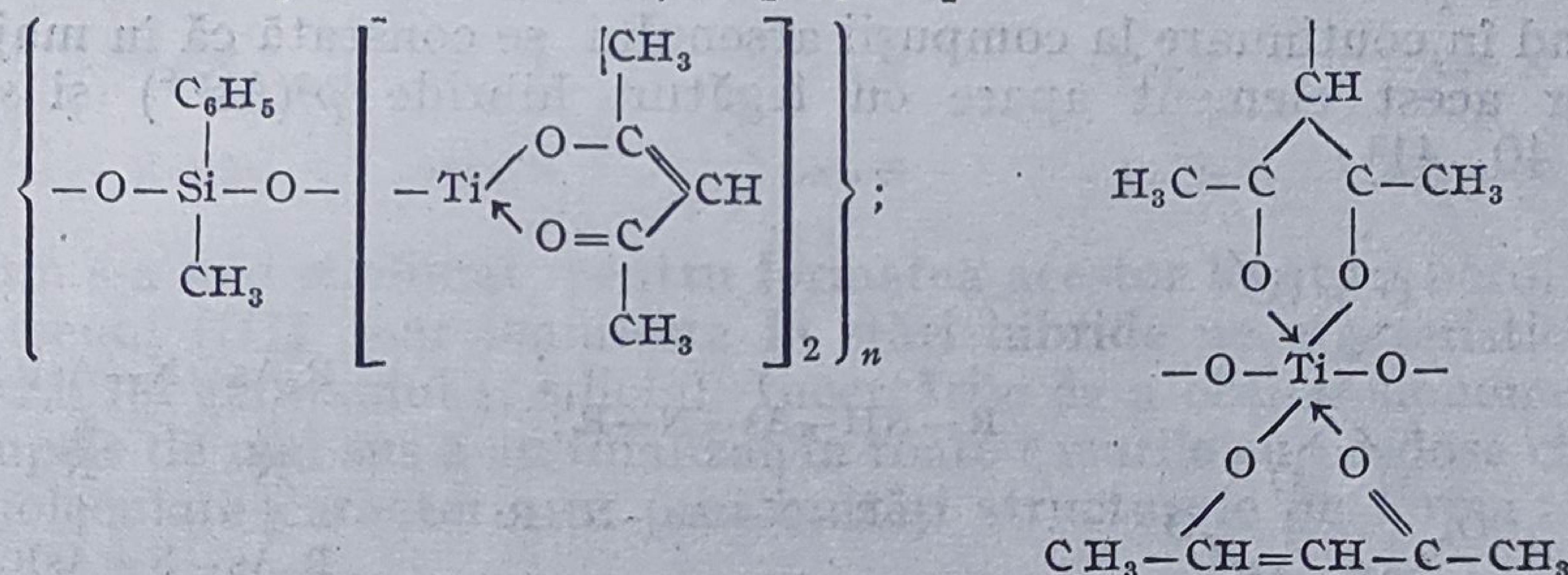
Compuşii staniului de tip R_2SnO, R_2SnS, $R_2SnR'N$ sînt de asemenea macromoleculari [31, 32]:



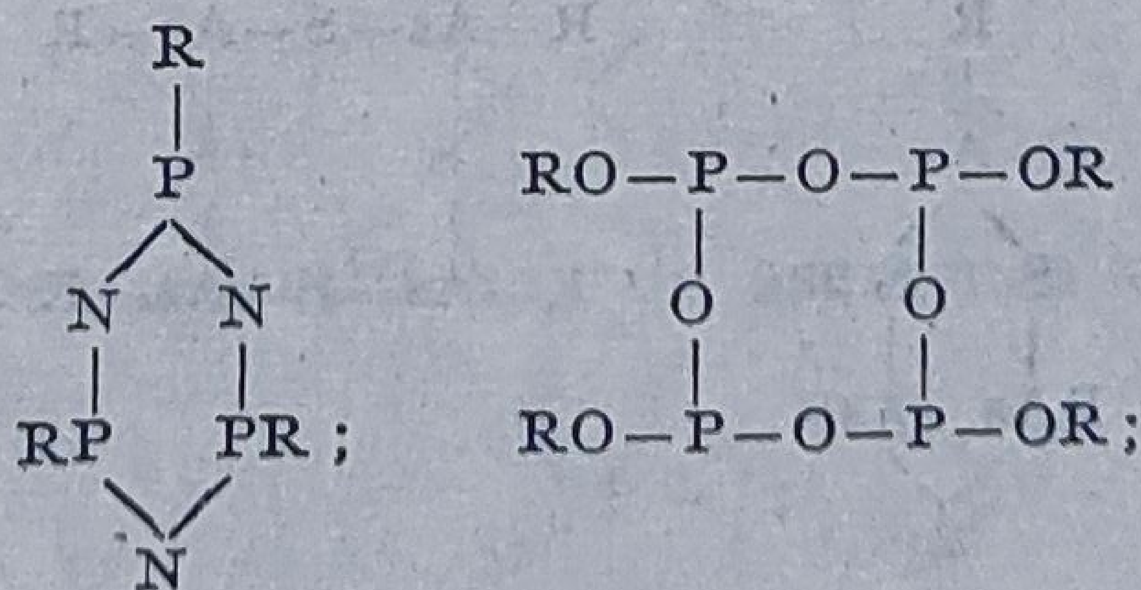
Combinaţiile asemănătoare ale plumbului: R_2PbO, R_2PbS şi R_2PbNR' sînt încă puţin studiate [32, 33]:



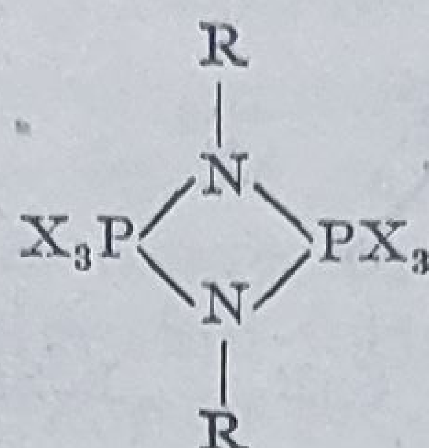
Titanul, zirconiul şi hafniul sînt elemente tranziţionale ale acestei grupe şi în structura lor electronică, orbitalele *d* joacă un rol foarte important. Numărul de coordinaţie este de obicei 6 şi în unele cazuri chiar 8, de aceea compuşilor macromoleculari ai acestor elemente le revin particularităţi proprii. Cînd titanul manifestă numărul de coordinaţie 6 el formează compuşi policiclici denumiţi de coordinaţie [34, 35]:



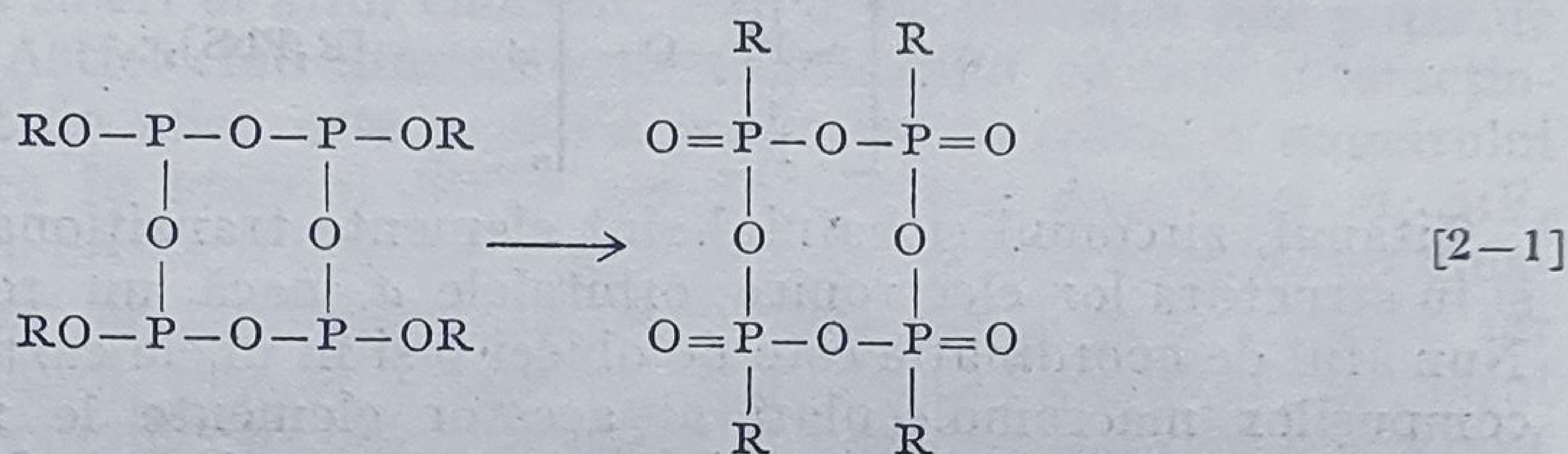
Elementele grupelor V a sistemului periodic au 5 electroni de valenţă pe ultima orbită şi se manifestă ca tri- sau pentavalente. Fosforul, arsenul şi stibiul prezintă hibridizări de tip p^3, sp^3, sp^3d, prima formă jucînd un rol neînsemnat în chimia polimerilor anorganici întrucît se cunoaşte doar un număr redus de compuşi macromoleculari şi cicluri ale fosforului trivalent [36, 37]:



Starea hibridă sp^3d este de asemenea foarte rar întîlnită şi cunoscută doar în unele combinaţii ciclice ale fosforului de tipul [38, 39]:



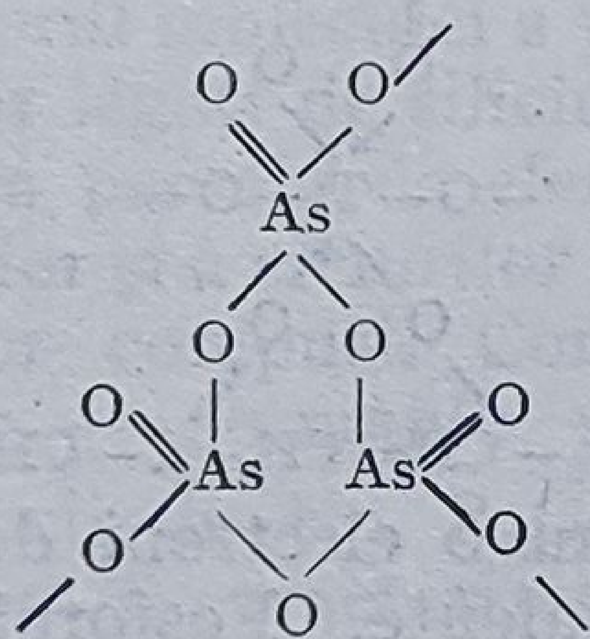
Cea mai caracteristică formă de hibridizare a fosforului este sp^3, corespunzîndu-i legături dispuse tetraedric. Ea implică patru electroni la formarea legăturilor, al cincilea fiind de provenienţă *d*. Contribuie la constituirea unei duble legături. Stabilitatea mai pronunţată a formei hibride sp^3, comparativ cu p^3 favorizează transpoziţia A r b u z o v la atomul de fosfor:

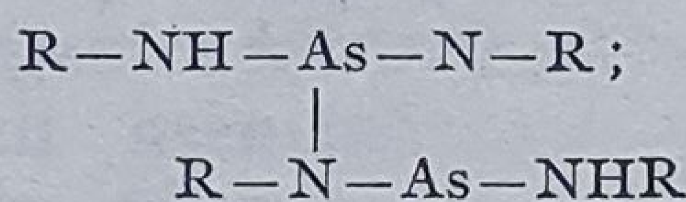


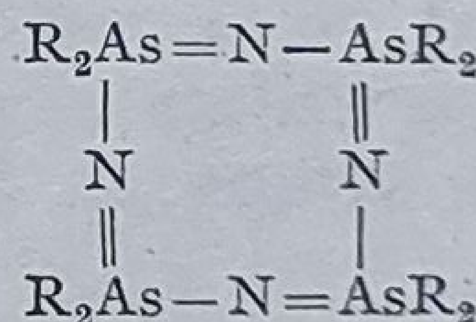
[2–1]

care are drept rezultat schimbarea stării de hibridizare.

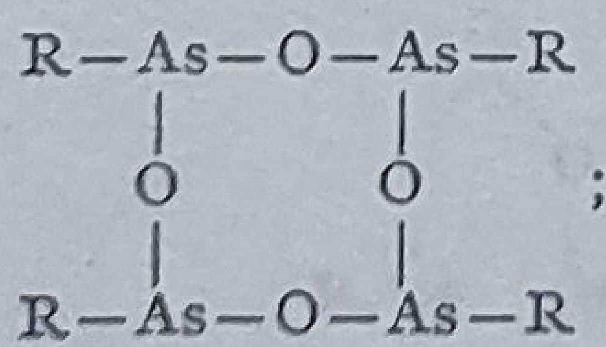
Trecînd în continuare la compuşii arsenului se constată că în majoritatea cazurilor acest element apare cu legături hibride $p^3(As^{3+})$ şi $sp^3(As^{5+})$ [9, 17, 40, 41]:

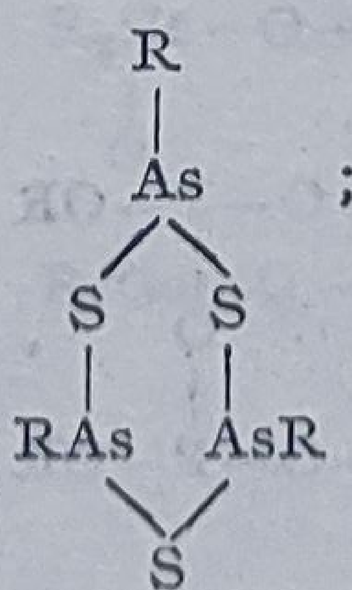


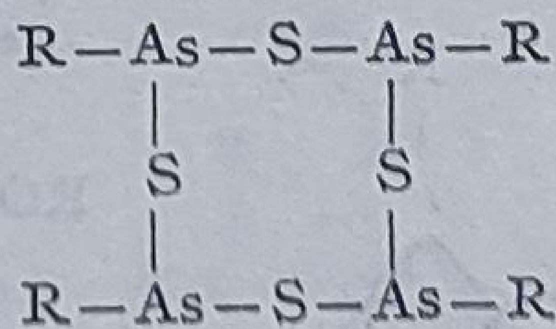


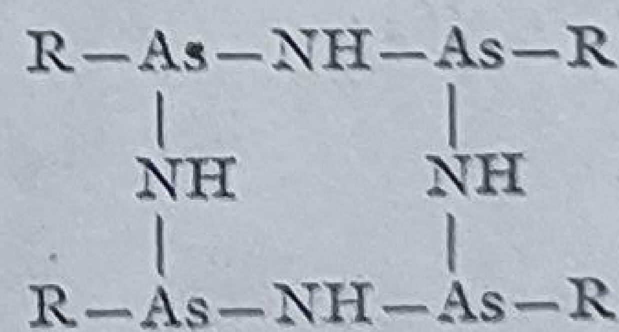


Tipurile RAsO, RAsS, RAsNR′ se prezintă de obicei ca dimeri sau trimeri [42, 43]:









Dintre elementele grupei a IV-a se remarcă, în privința capacității de a forma polimeri, în mod deosebit sulful și seleniul ce se manifestă ca bi-, tetra- sau hexavalenți și se prezintă obișnuit în stările de hibridizare ns^2, np^4.

Se constată că elementele netranziționale pot fi împărțite în patru grupe și anume:

— care după hibridizare nu prezintă orbitale libere și nici electroni pari neparticipanți (carbonul);

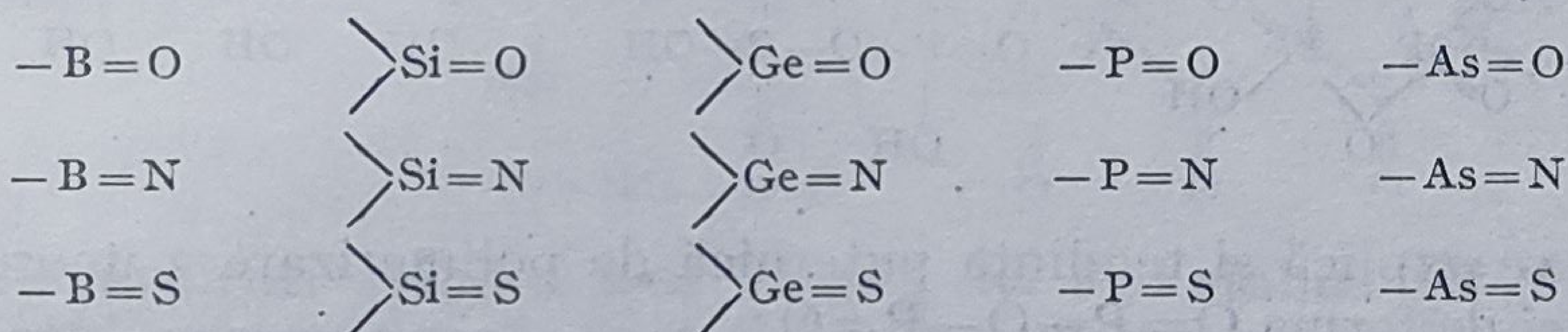
— care după hibridizare se caracterizează prin perechi de electroni neparticipanți (azot, oxigen);

— care după hibridizare posedă orbitale libere (p)(bor, aluminiu), (d) (siliciu, germaniu);

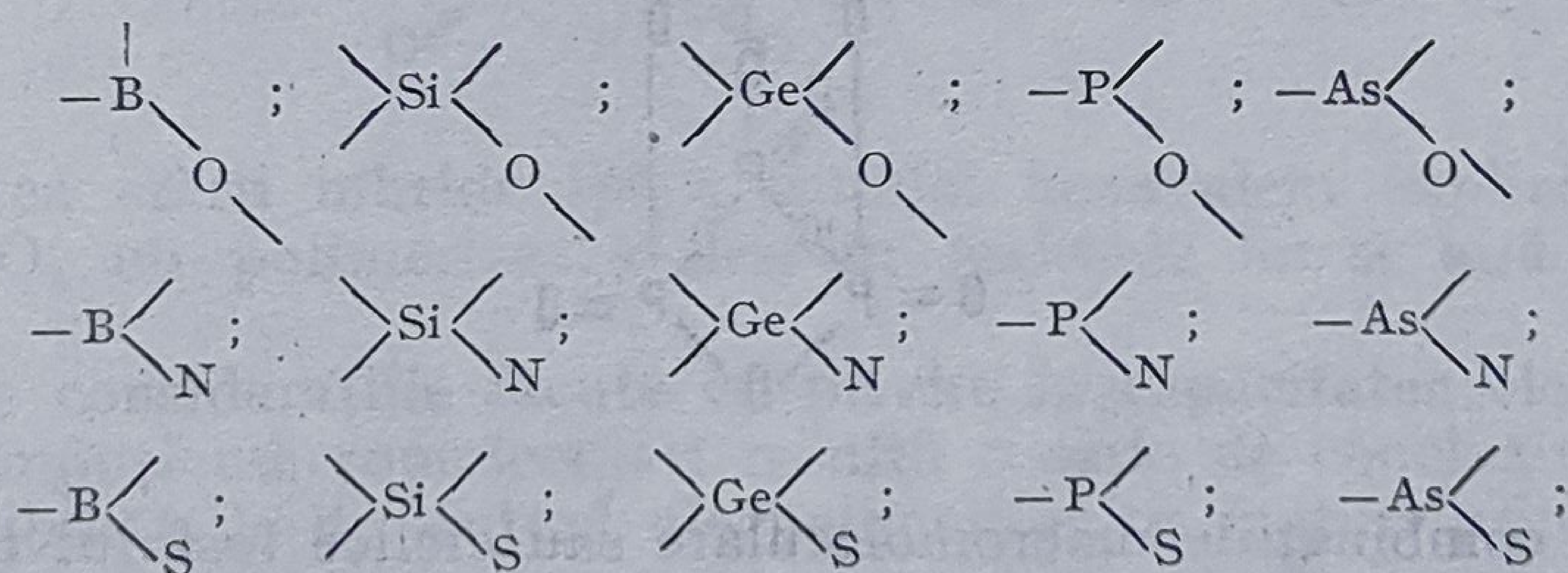
— care după hibridizare au orbitale libere și perechi de electroni neparticipanți — fosfor, arseniu, stibiu, sulf, seleniu, telur, etc.

Toate elementele tranziționale, se caracterizează prin orbitale libere, de aceea manifestă tendințe de a forma cicluri coordinative sau compuși macromoleculari.

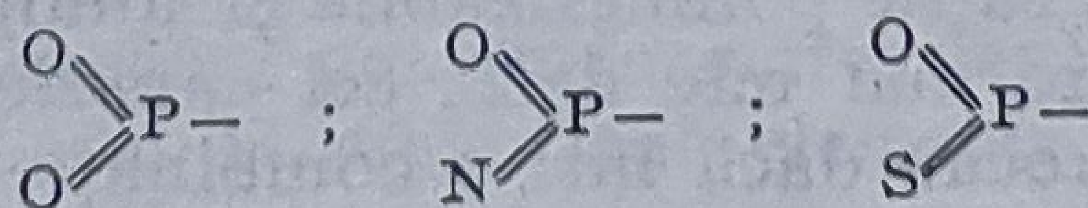
Din cele discutate se deduce că fiecare element participă la formarea ciclurilor anorganice sau a catenelor macromoleculare cu starea sa hibridă cea mai stabilă. Astfel se explică instabilitatea legăturilor multiple ale unor elemente ca oxigenul, azotul, sulful și tot astfel se explică imposibilitatea sintezei unui compus care să conțină una din următoarele duble legături:



Precum s-a mai subliniat, pentru formarea acestor legături borul, fosforul (III), arsenul (III) s-ar manifesta în stări hibride necaracteristice lor sp sau p^2. La fel germaniul și siliciul. Încercările de a obține monomeri conținînd grupele de mai sus s-au finalizat în toate cazurile cu produse ciclice sau macromoleculare caracterizate prin unități structurale de forma:

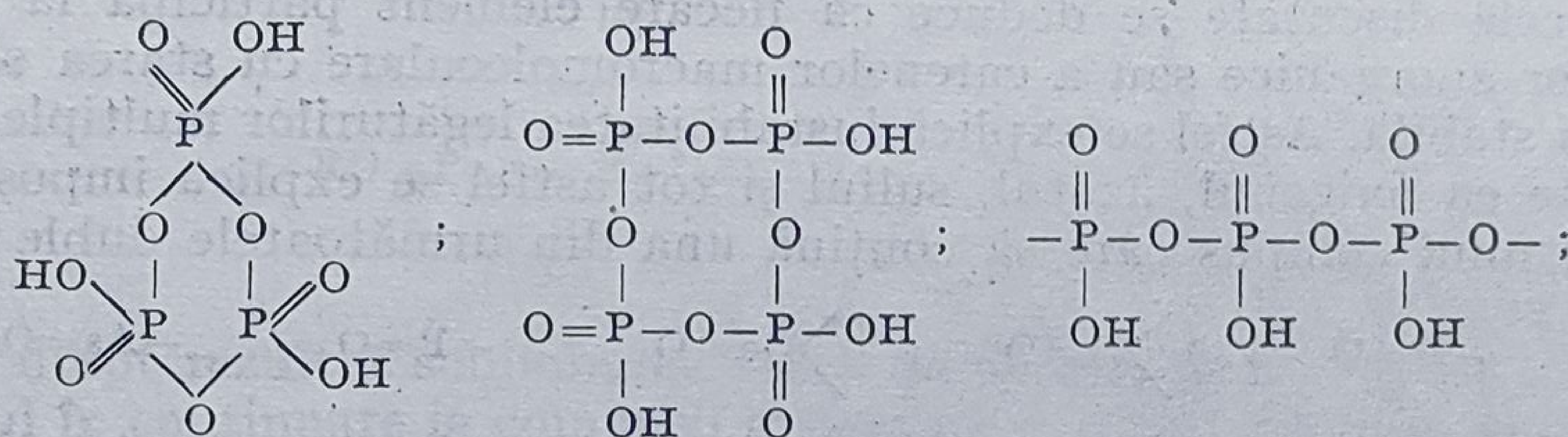


Hibridizarea electronică facilitează de asemenea explicarea instabilității grupărilor de tip:

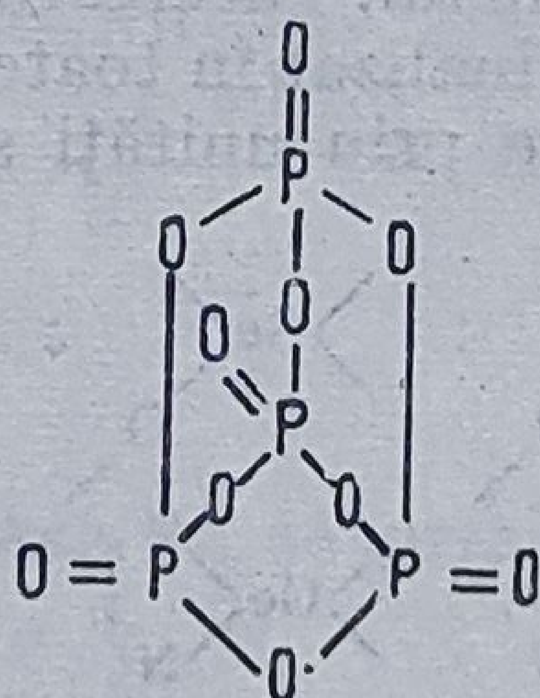


în care atomii de fosfor intervin cu starea hibridă necaracteristică sp^2. Polimerizarea acestor monomeri se produce prin hibridizare sp^3, cea mai stabilă pentru starea de pentavalenţă. Astfel se explică de ce acidul metafosforic şi sărurile sale nu există în formă monomeră: $\mathrm{O{=}P({=}O){-}OH}$, ci numai în formă ciclică sau liniară. Tendinţa mare de polimerizare a acidului metafosforic şi a sărurilor sale este explicabilă prin necesitatea completării numărului de coordinaţie caracteristic. E bine cunoscut, că în funcţie de atomii cu care se leagă, fiecare element prezintă un număr de coordinare caracteristic pe care tinde să-l realizeze formînd combinaţii simple sau macromoleculare.

Astfel, fosforul realizează în combinaţiile sale cu oxigenul cifra de coordinaţie 4, dar în acidul metafosforic monomer, este înconjurat de 3 atomi de oxigen; din necesitatea realizării numărului de coordinaţie caracteristic acest compus polimerizează fie ciclic, fie sub forma unor macromolecule liniare, trecînd de la hibridizarea s^2p^2 la sp^3:



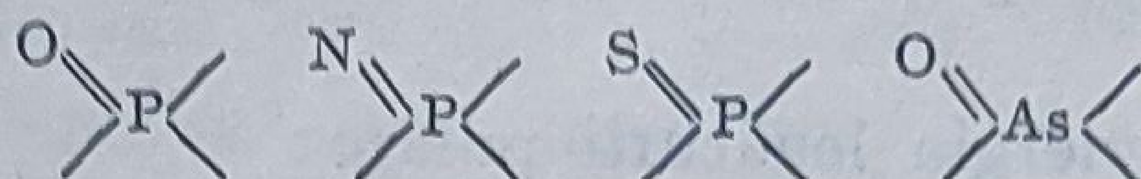
Astfel se explică şi tendinţa puternică de polimerizare a unor monomeri anorganici de forma $\mathrm{O{=}P({=}O){-}O{-}P({=}O){=}O}$:



În toate combinaţiile macromoleculare sau ciclice fosforul manifestă un număr de coordinaţie depăşind cu o unitate pe cel al monomerului corespunzător, ceea ce dă posibilitatea formulării condiţiei de bază ca o combinaţie de această natură să fie polimerizabilă şi anume: ea trebuie să posede un număr de coordinare mai mic decît cel caracteristic, fiind valabilă în aceeaşi măsură şi reciproca: dacă într-o combinaţie simplă elementele şi-au

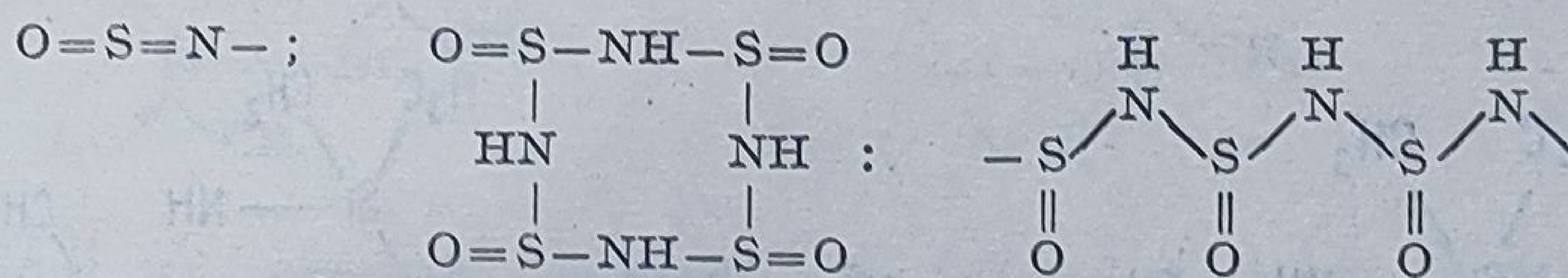
realizat numărul de coordinare caracteristic, chiar dacă conțin duble legături ele nu polimerizează. Este cazul acidului ortofosforic care conține grupa O=P. Se mai cunosc de asemenea numeroși compuși nesaturați, nepolimerizabili: P=O, P=N, P=S, As=O, As=S, caracterizați prin starea hibridă de bază sp^3.

Alte combinații de forma:

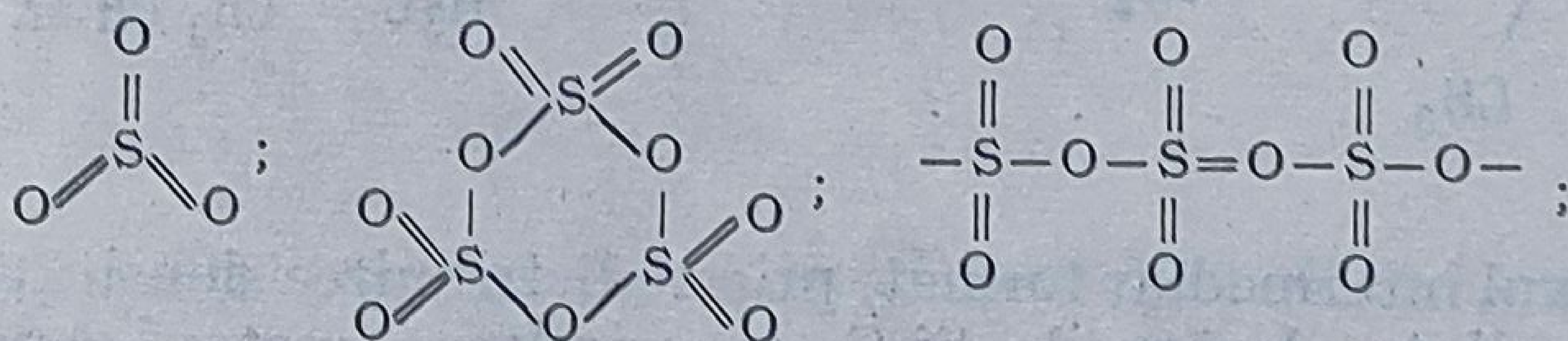


aflîndu-se în starea hibridă sp^3d de minimă stabilitate nu polimerizează. În sfîrșit compușii conținînd grupările $(O=)_2P-$; $(O=)_2As-$, realizînd hibridizarea cea mai caracteristică și stabilă de tip sp^3 își desfac dublele legături și conduc la macromolecule.

Luînd cîteva exemple dintre combinațiile sulfului sau seleniului, se constată că la stări de valență și hibridizare determinate, acestea oferă structuri monomere conținînd duble legături și respectiv analogi ciclici și macromoleculari. Astfel în cazul sulfului tetravalent, se cunosc următoarele forme, deși starea hibridă a elementului în monomeri și polimeri nu este aceeași:



Sulful hexavalent, avînd starea hibridă cea mai stabilă sp^3 poate trece din cea sp^2d caracteristică trioxidului de sulf monomer, în formă polimeră, formînd trimerul ciclic și catene liniare [44]:



Stabilitatea stării hibride sp^3 a sulfului hexavalent explică de ce sulfonele R_2SO_2 nu polimerizează deși în molecula lor se află două duble legături.

Din toate considerațiile făcute cu privire la capacitatea elementelor de a forma compuși macromoleculari rezultă o serie de concluzii importante privind posibilitățile de sinteză ale polimerilor cu lanțuri principale anorganice, încadrate cu grupe organice sau elementorganice. Pare esențială punerea la punct a metodelor de sinteză care asigură formarea moleculelor catenare prin succesiunea a două sau mai multe elemente, de electronegativități diferite și manifestînd pentru formarea legăturilor —M—L— forma de hibridizare cea mai stabilă. Cele două elemente participante la alcătui-

rea lanţului se selecţionează în aşa fel încît unul să fie mai electropozitiv, iar cel de al doilea mai electronegativ decît atomul de carbon. Aceasta va conferi un caracter polar legăturilor M—L (sau parţial ionic), ridicînd energia de legătură comparativ cu cea ipotetic covalentă conform ecuaţiei [16]:

$$D_{npM-L} = D_{npM} + D_{npL} + 23{,}06(X_M - X_L)^2, \qquad [2-2]$$

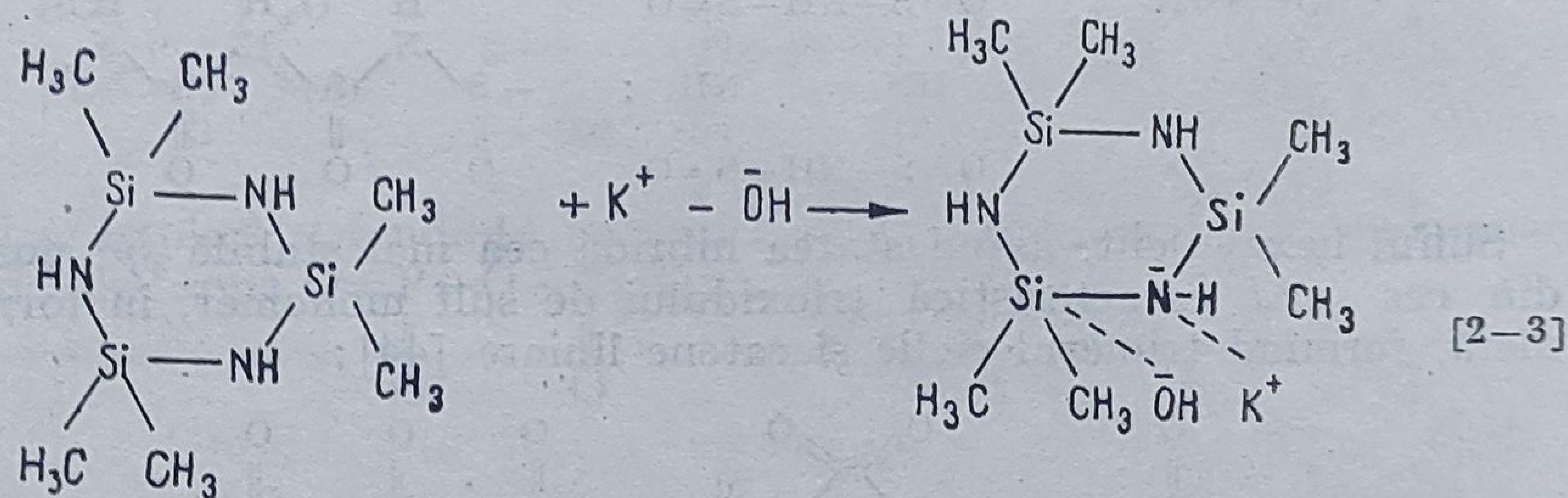
în care: D_{npM-L} — energia legăturii polare:

D_{npM} şi D_{npL} — „contribuţia nepolară" respectiv a elementelor M şi L la energia de legătură;

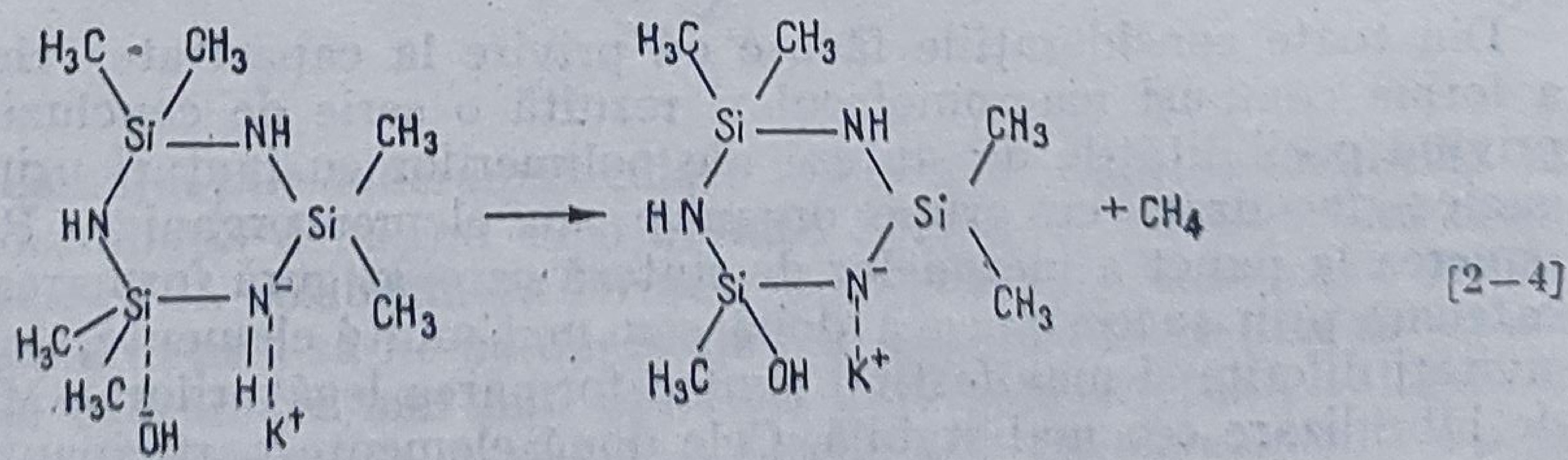
X_M şi X_L — electronegativitatea elementelor M şi L din scara lui Pauling.

Crescînd diferenţa electronegativităţilor elementelor M şi L, creşte caracterul polar al legăturilor, invers, reducînd această diferenţă ele se vor apropia de caracterul covalent. A doua condiţie esenţială ce trebuie respectată este ca elementele M şi L, constituente ale unităţilor structurale să se afle în starea lor hibridă cea mai caracteristică

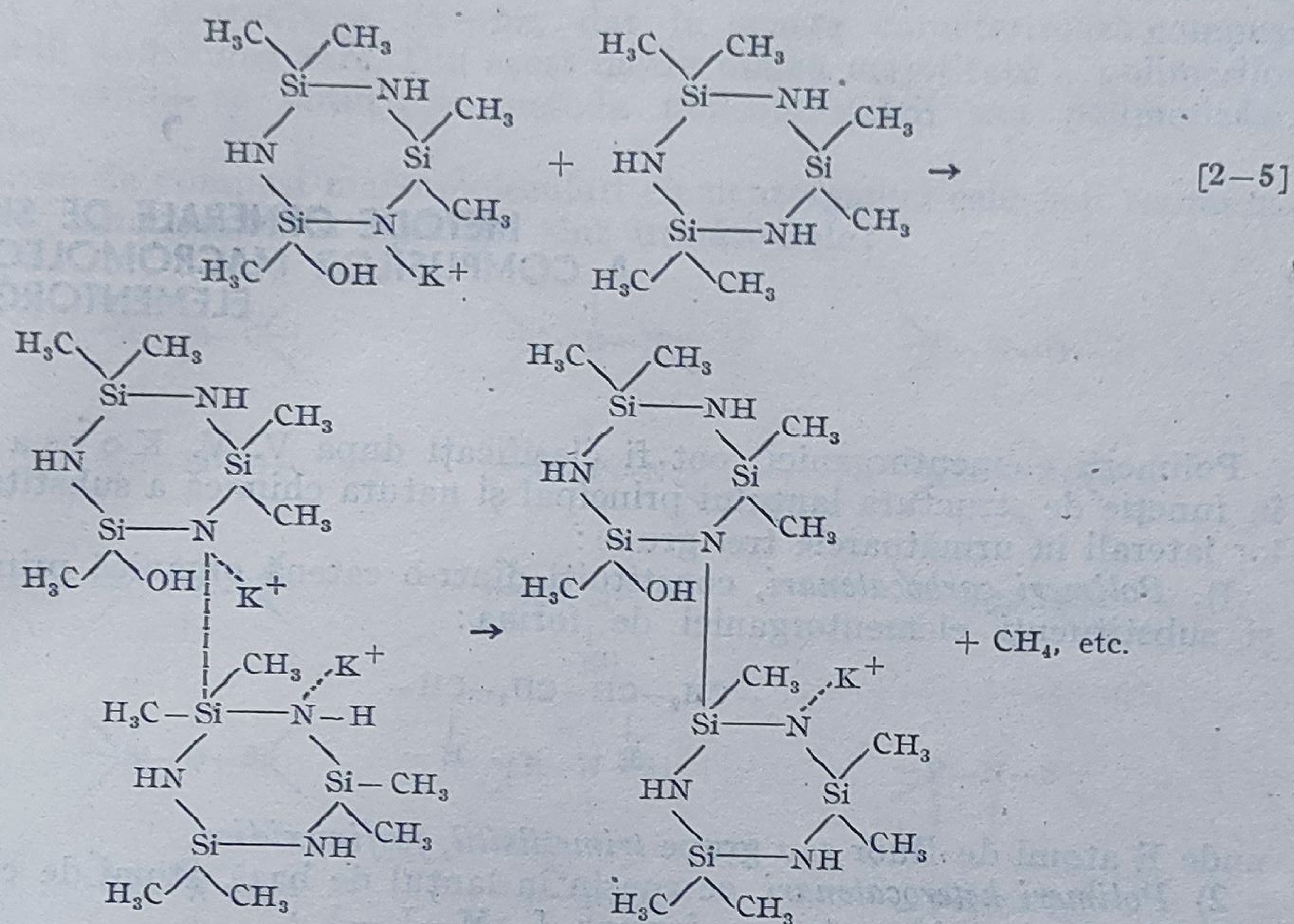
Un exemplu ilustrînd cele expuse este sinteza polimerilor conţinînd legături siliciu-azot, obţinuţi prin polimerizarea *dimetilciclosilazanilor* [45]:



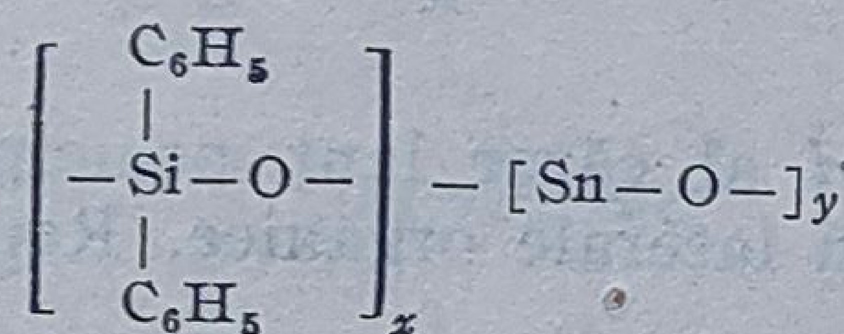
În complexul intermediar format, prin redistribuirea densităţii electronice, slăbeşte una dintre legăturile Si-C, se scindează metan generînd un ion încărcat negativ:



Procesul ulterior, decurge fără coordinarea ionilor ciclosilazanilor, conform ecuației :



S-au obținut de asemenea polimeri care alături de legături Si-O conțin și legături Sn-O [46]:



Analog rezultă oligomeri de tip *dialchil* (aril) *dehidroxisilani* [47] sau *poli*(*organoplumbsiloxani*) [48].

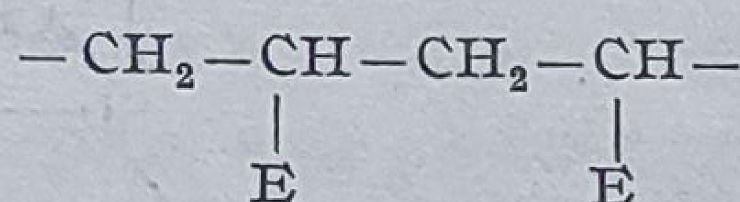
În sfîrșit pentru realizarea lanțurilor macromoleculare de dimensiuni mari prezintă deosebită importanță factorul steric, mai ales atunci cînd radicalii organici sau grupările elementorganice ce încadrează lanțul principal sînt de mare volum.

3

METODE GENERALE DE SINTEZĂ A COMPUȘILOR MACROMOLECULARI ELEMENTORGANICI

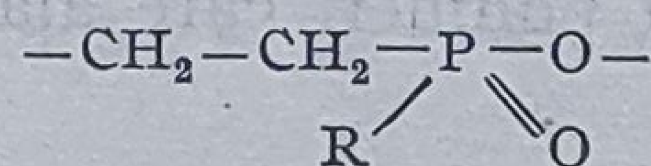
Polimerii elementorganici, pot fi clasificați după V. V. Korșak[49], în funcție de structura lanțului principal și natura chimică a substituenților laterali în următoarele trei grupe:

1). *Polimeri carbocatenari,* constituiți dintr-o catenă organică principală și substituenți elementorganici de forma:

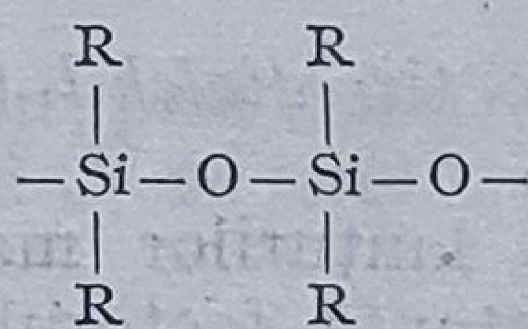


unde E atomi de fluor sau grupe *trimetilsilil, fosfinoxidice.*

2) *Polimeri heterocatenari,* ce conțin în lanțul de bază atomi de carbon, alături de alte elemente, de forma: $[-M-L-]_n$:



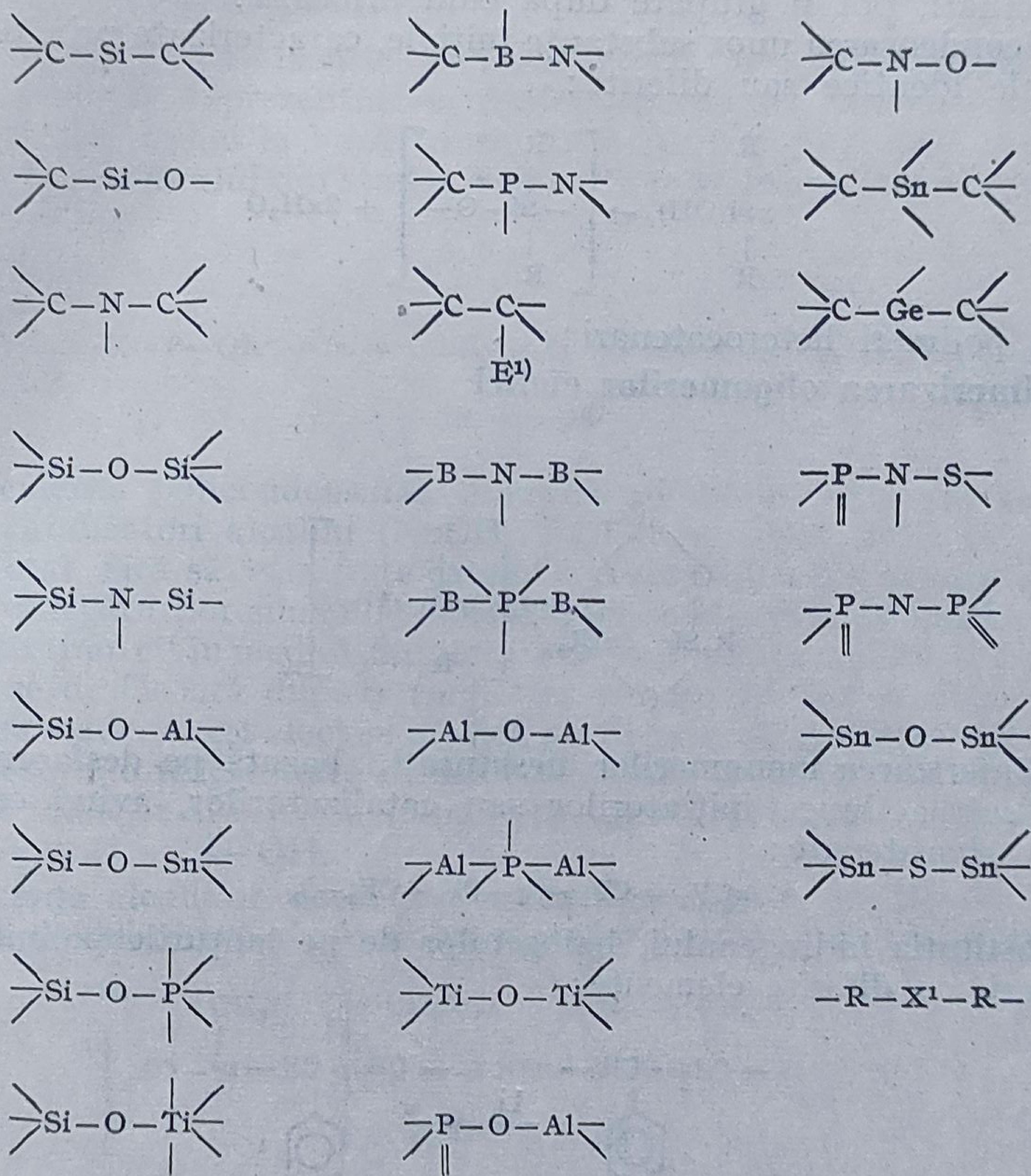
3) *Polimeri heterocatenari* al căror lanț principal este de natură anorganică, încadrat de grupări laterale organice. Reprezentativi sînt în acest sens *polisiloxanii:*



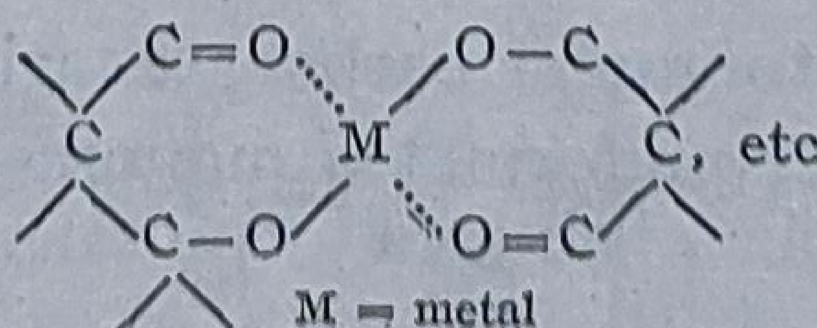
Sinteza combinațiilor macromoleculare elementorganice, se diferențiază de sinteza chimică organică obișnuită prin particularități specifice. Pentru combinațiile organice, cele mai caracteristice sînt legăturile de tip $s-p-\sigma$ și $\sigma-\pi$; la cele elementorganice, alături de acestea mai apar legături de tip d-orbital: $d\pi-p\pi$ și $p\pi-p\pi$, în care una sau mai multe perechi electronice neparticipante se leagă cu atomi ai elementelor, ce prezintă orbitale incomplete, de joasă energie de tip $p\pi$ sau $d\pi$. Se mai pot manifesta și alte tipuri de interacțiuni, mai puțin cunoscute ca cele din metalocene, compuși hibrizi sau polimerii de coordinație.

Legături de tip $p\pi$ se întîlnesc mai ales la elementele din a doua serie a sistemului periodic, — carbon, oxigen, azot, mai frecvente fiind cele ce rezultă prin interacţiuni $d\pi-p\pi$, dar în genere caracterizează compuşi incapabili de polimerizare. Din acest motiv marea majoritate a polimerilor elementorganici se obţin prin metoda policondensării sau polimerizării ciclurilor.

Tipurile de compuşi macromoleculari elementorganici cele mai reprezentative şi interesante ca aplicaţii sînt următoarele:



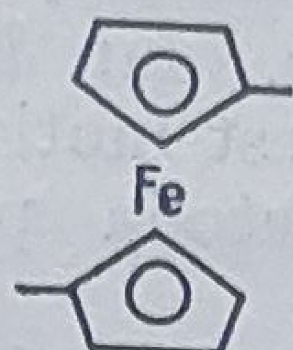
Polimeri intracomplecşi sau chelaţi:



---

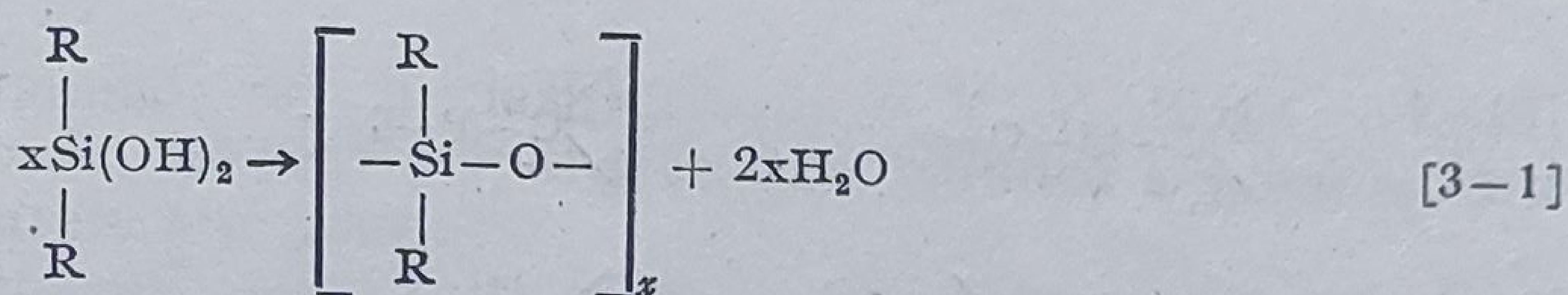
[1] E = P, Si, Sn, Ge, B, etc.; X = O, N, P, S sau metal.

sau conţinînd grupe ferocen:



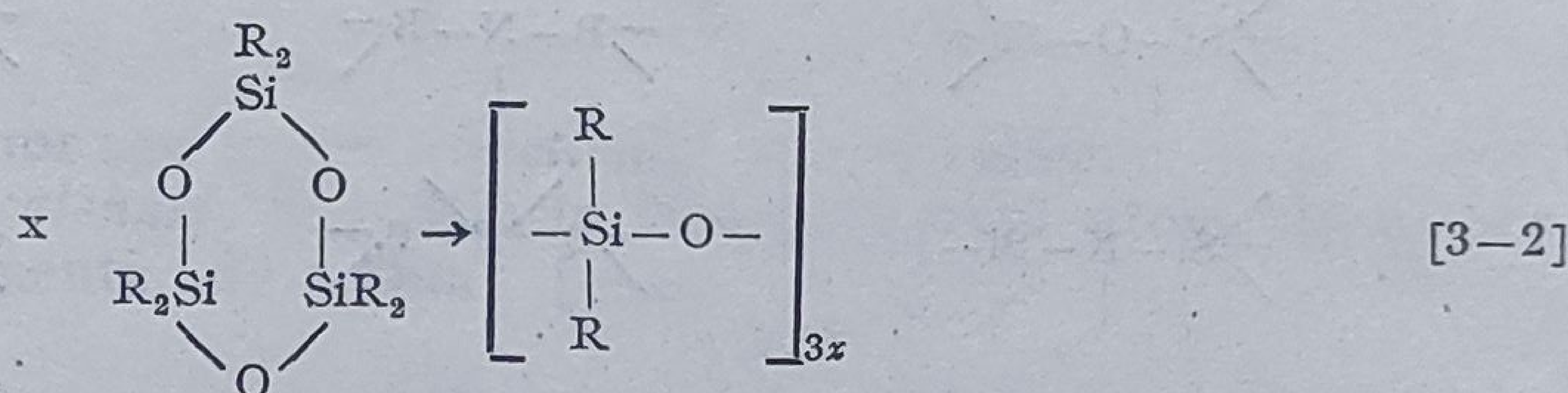
Metode generale de sinteză a polimerilor elementorganici homo- sau heterocatenari, pot fi grupate după cum urmează:

— **policondensarea** unor substanţe iniţiale, caracterizate prin două grupe funcţionale identice sau diferite:



generînd polimeri heterocatenari;

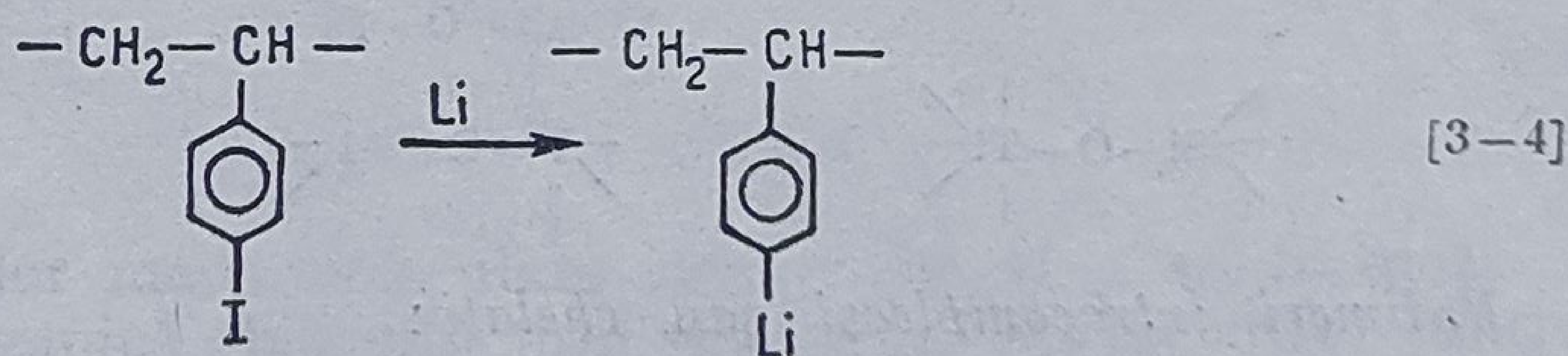
— **polimerizarea oligomerilor ciclici**



— **polimerizarea monomerilor nesaturaţi,** bazată pe desfacerea dublei legături sub acţiunea iniţiatorilor sau catalizatorilor, avînd ca rezultat lanţuri carbocatenare:



— **substituţia** hidrogenului, halogenilor de pe lanţurile polimerilor carbocatenari, cu diferite elemente:



Rezultă polimeri elementorganici carbocatenari.

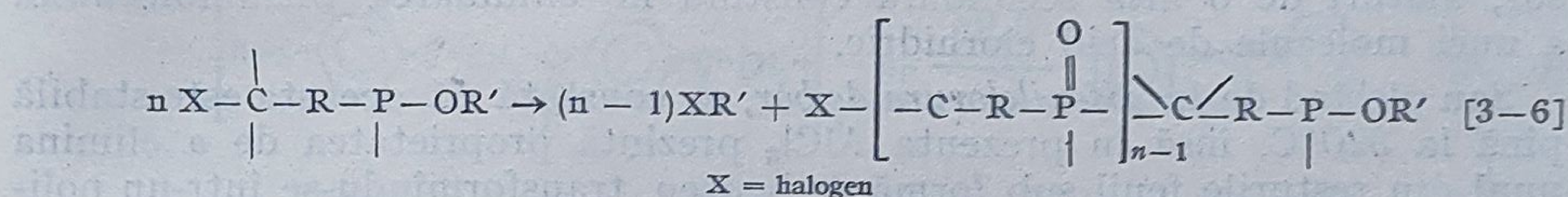
— **grefarea** pe un polimer preformat a monomerilor nesaturaţi fluoruraţi sau silicoorganici, conduce la obţinerea copolimerilor elementorganici grefaţi;

— **bloccopolimerizarea** (mai ales pe cale mecanochimică) a polimerilor sau monomerilor dintre care cel puţin unul să fie elementorganic.

3.1. POLICONDENSAREA

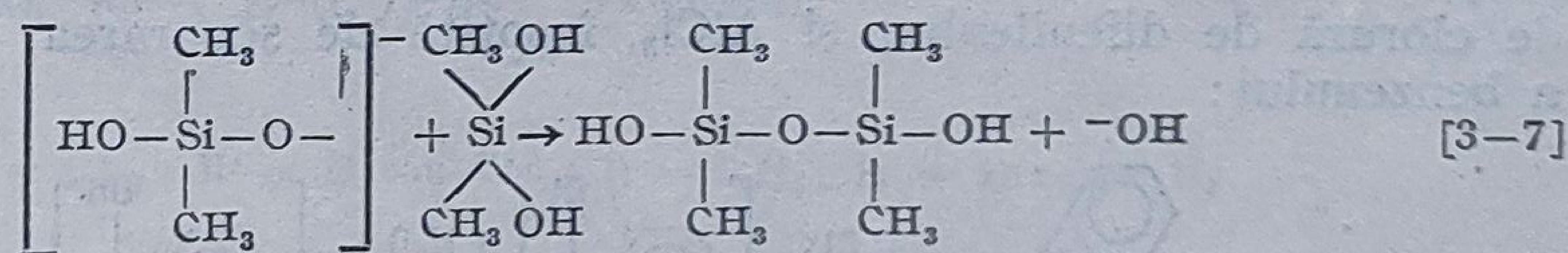
Metoda principală de sinteză a compuşilor macromoleculari elementorganici, care a stat la baza obţinerii majorităţii polimerilor silicoorganici [8], este *policondensarea*. În funcţie de natura grupelor funcţionale ce participă la realizarea sa, această reacţie poate fi *homo-* sau *heterofuncţională*. În primul caz ambii monomeri au grupe funcţionale identice, în cel de al doilea ele diferă.

Vom ilustra posibilităţile policondensării homofuncţionale, printr-o serie de exemple reprezentative. Astfel s-a condus sinteza unor polimeri organofosforici, avînd la bază transpoziţia A r b u z o v [50], caracterizată prin trecerea fosforului din starea trivalentă în starea pentavalentă, conform schemei:

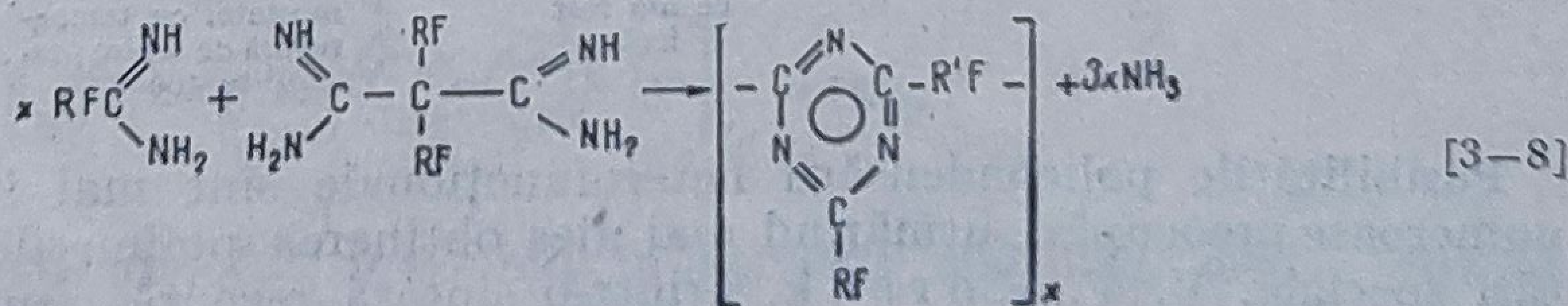


De asemenea policondensarea dimetilsilandiolului. Reacţia este accelerată de catalizatori alcalini (NaOH, KOH) sau acizi (HCl) şi se produce practic total, fără să manifeste caracter reversibil, căci reacţia inversă de hidroliză a legăturilor siloxanice formate nu se observă. În fazele sale incipiente, atît timp cît în mediul de lucru există dimetilsilandiol $(CH_3)_2Si(OH)_2$ procesul se desfăşoară după o reacţie de ordinul *II*, iar la dispariţia acestuia viteza scade. Acest efect se explică prin aceea că grupele —Si—O—Si—OH prezintă o reactivitate redusă comparativ cu HO—Si—OH. Evident, efectul de inducţie al celei de a doua grupări hidroxil este mai ridicat decît în cazul grupei —Si—OH.

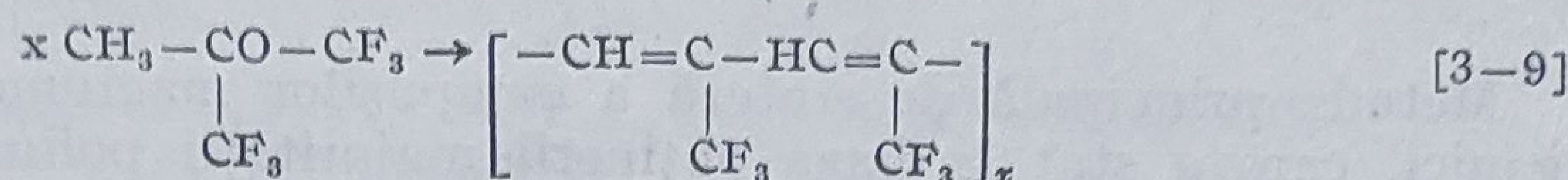
În prezenţa alcaliilor, acest proces decurge după o reacţie de ordinul *I* datorită atacului direct al anionului silanolat asupra moleculei silandiolului:



Prin policondensarea amestecului de mono- şi diamine perfluorurate, B r a u n [51] a obţinut un elastomer termostabil:

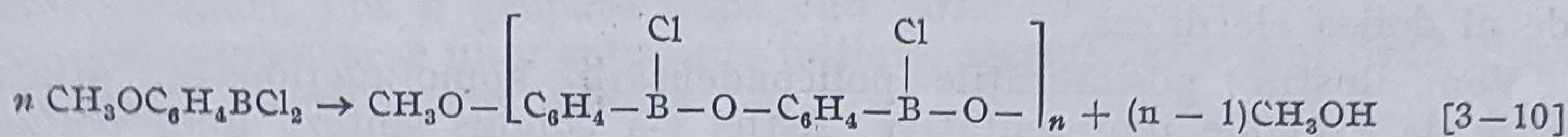


K a r g h i n şi c o l a b., încălzind 1, 1, 1 trifluoracetona cu clorură de zinc sau alte cloruri a obţinut un *polimer vinilenic* [52]:



[3–9]

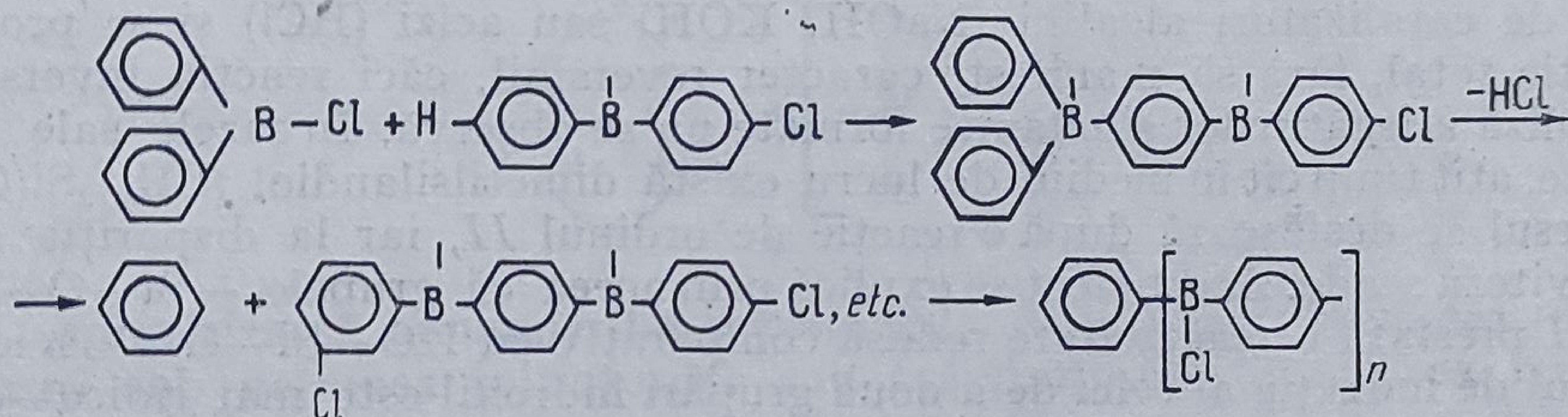
Sau un exemplu din domeniul polimerilor borului [53]:



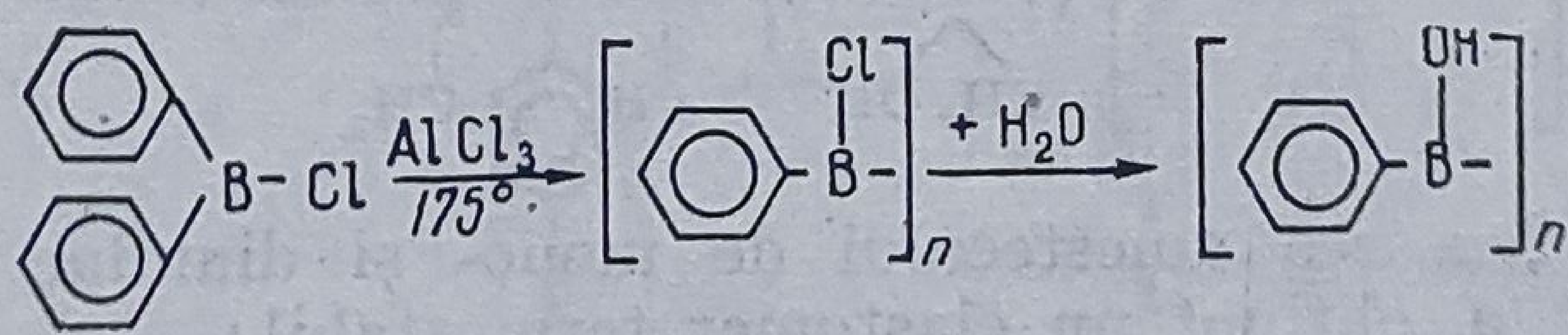
[3–10]

Reacţia decurge prin încăzirea *p-metoxifenildiclorurii de bor*, la temperatura de 290—300°, cînd se produce reacţia de policondensare de mai sus, alături de o alta secundară constînd în eliminarea intramoleculară a unei molecule de acid clorhidric.

Sau plecînd de la *difenilclorura de bor*, se constată că aceasta este stabilă pînă la 320°C, însă în prezenta $AlCl_3$ prezintă proprietatea de a elimina unul din resturile fenil sub formă de benzen, transformîndu-se într-un polimer, infuzibil de forma [54]:



În acelaşi mod D a v i d s o n şi F r e n c h [54], arată posibilitatea preparării unui polimer avînd la bază *acidul fenilboros*, utilizînd un amestec de clorură de difenilenbor şi $AlCl_3$, însoţită de separarea, prin distilare a benzenului:

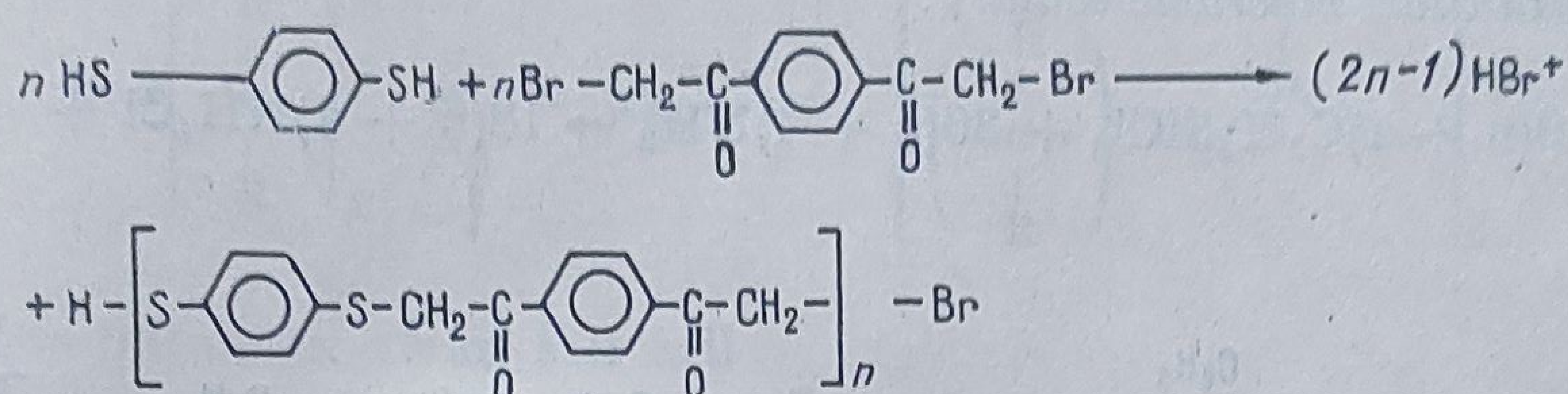


Intermediar ce n-a fost izolat

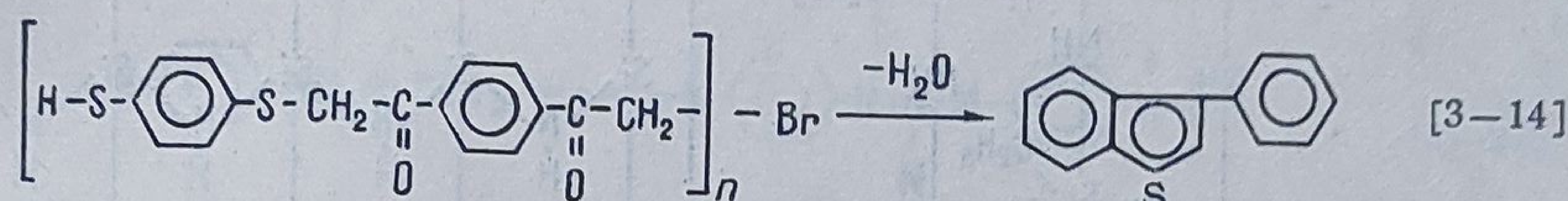
Polimer galben, termostabil cu temperatură de topire peste 400°C

Posibilităţile policondensării heterofuncţionale sînt mai largi şi există numeroase preocupări, urmărind mai ales obţinerea polimerilor cu proprietăţi speciale. V. V. K o r ş a k, printr-o sinteză recentă, reuşeşte policon-

densarea *α-halogenmetilcetonelor* cu ditiolii, conducînd la formarea *policetosulfurilor* [56]:



Dehidrociclizarea ulterioară a acestor polimeri conduce la obţinerea produşilor macromoleculari ce conţin în catena lor nuclee benzotiofenolice:

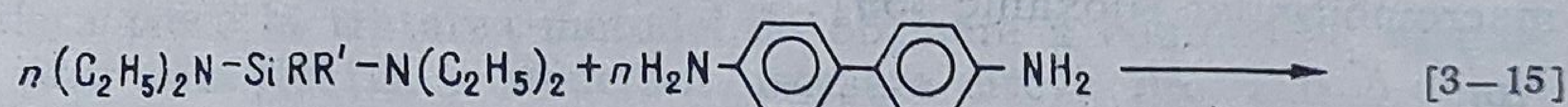


[3–14]

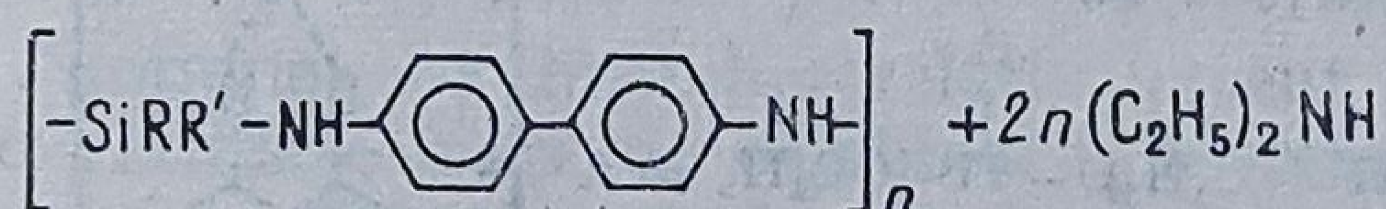
Policetosulfurile s-au sintetizat la temperatura de 20°, lucrînd în solvenţi aprotonici cînd se mai păstrează grupe finale active, care ulterior prin încălzirea polimerului, conduc la creşterea masei moleculare.

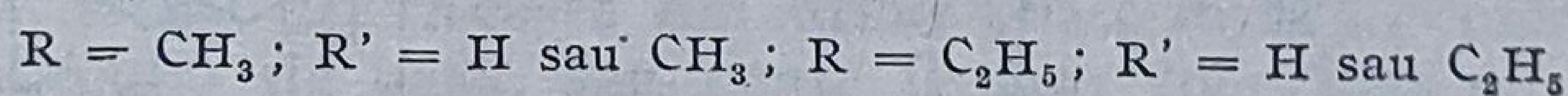
Cităm în continuare încă cîteva exemple de policondensare heterofuncţională din chimia macromoleculară a siliciului.

Reacţia de transaminare a bis-(dietilamino)-dietilsilanului şi combinaţiilor înrudite şi octametilciclotetrasilazanului cu benzidină şi *p*-fenilendiamină, conducînd la obţinerea polimerilor după schema [57]:

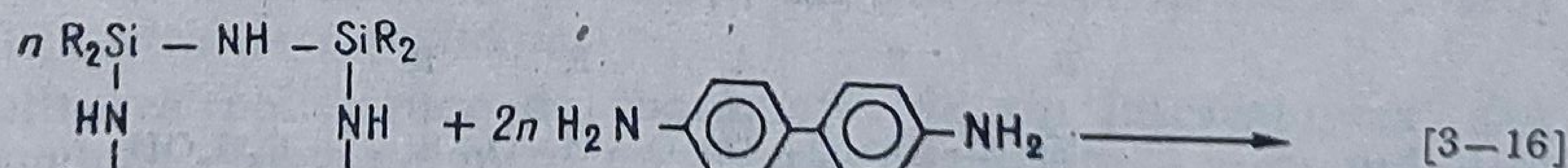


[3–15]

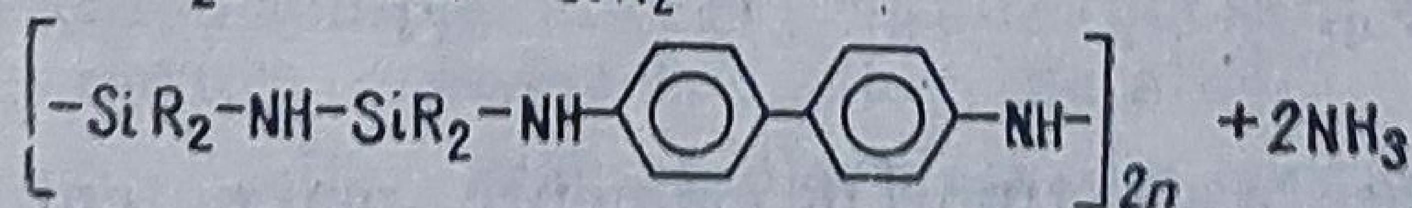




R = CH_3 ; R' = H sau CH_3 ; R = C_2H_5 ; R' = H sau C_2H_5

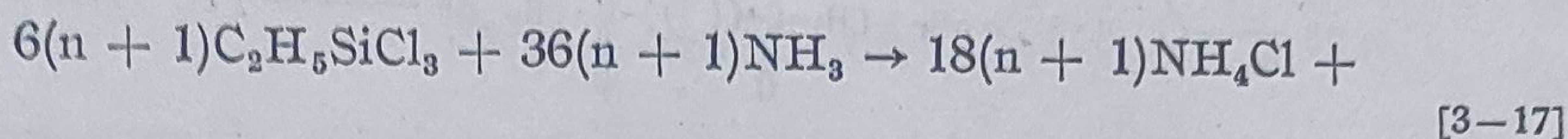


[3–16]

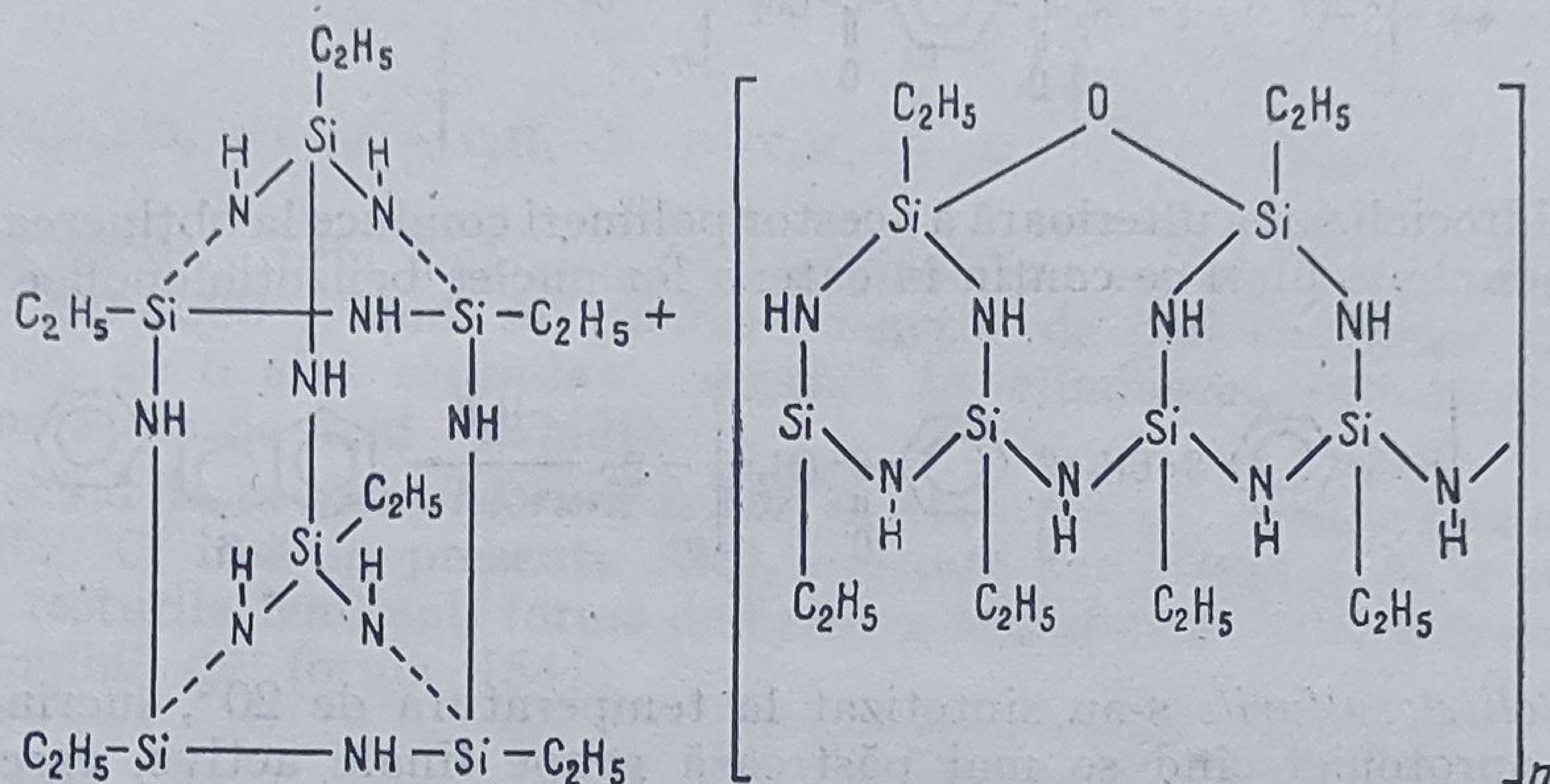


Polimerii obţinuţi sînt insolubili în solvenţi obişnuiţi, dar se dizolvă în schimb în anilină, piridină, cloroform.

Reacţia de amonoliză a metil- şi etiltriclorsilanilor, decurge după un mecanism complex, cu formarea compuşilor ciclici micromoleculari de tipul *silsescviazanilor macromoleculari*:

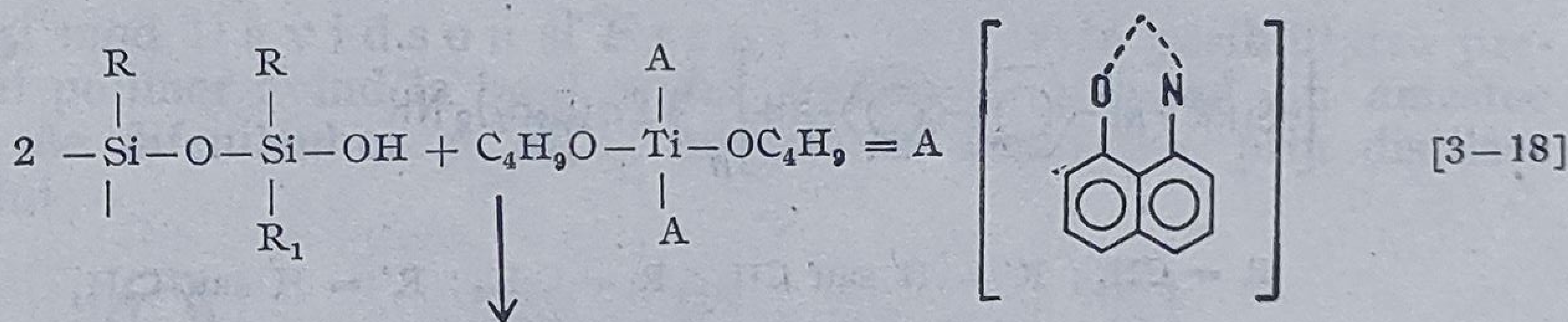


$$6(n+1)C_2H_5SiCl_3 + 36(n+1)NH_3 \rightarrow 18(n+1)NH_4Cl + \quad [3-17]$$

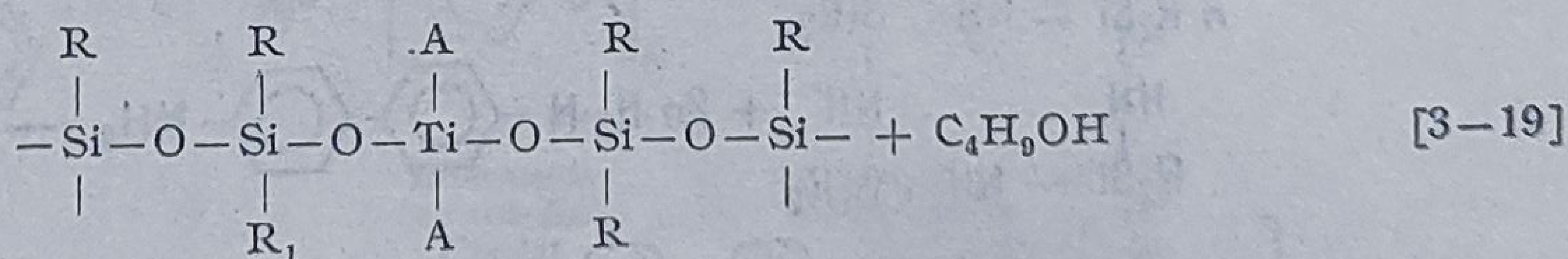


Prezenţa oxigenului se explică prin hidroliza parţială a compusului [58].

În sfîrşit o sinteză mai recentă tot în acest domeniu, realizată prin copolicondensarea poli(metilfenilsiloxanolului) cu bis (8-chinolinoxi) dibutoxititanat, favorizînd introducerea celui de al treilea element pe lanţul macromolecular siloxanic [59]:



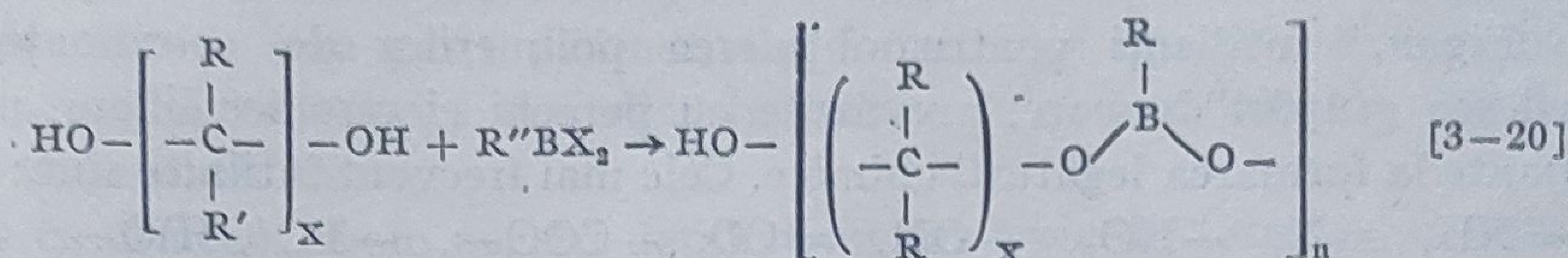
[3–18]



[3–19]

Luînd exemple referitoare la alte tipuri de elemente, mai putem menţiona, reacţia de policondensare conducînd la formarea legăturilor B—O—B sau B—N—B, prin transformarea unei varietăţi considerabile de sisteme. Cîteva reacţii ilustrative sînt următoarele:

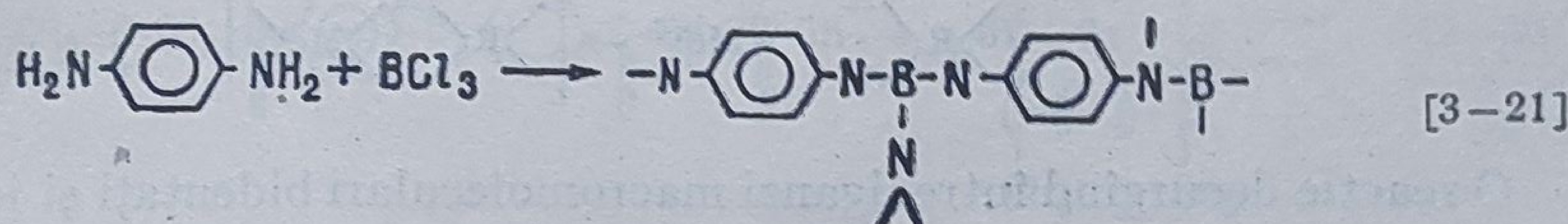
Pentru formarea legăturii B—O—B [60]:



[3—20]

R, R′ = hidrogen, alchil sau aril
R′ = alchil, aril, ariloxi
X = halogen, hidroxil, alchiloxi

sau B—N—B [61]:



[3—21]

Trihalogenurile de bor prin reacţie cu *m*- sau *p*-fenilendiamina dau un compus insolubil şi infuzibil, cu densitate redusă.

3.2. POLICOORDINAŢIA

Înainte de a trece la tratarea metodei de obţinere a compuşilor macromoleculari prin coordinaţie, considerăm necesare cîteva precizări preliminare cu privire la noţiunea de *polimer de coordinaţie*.

Această noţiune s-a introdus relativ recent în chimia polimerilor şi defineşte o varietate mare de combinaţii, reprezentînd compuşi macromoleculari care-şi realizează structura prin participarea legăturilor coordinative şi a unui metal [9]. Acesta din urmă poate intra în constituţia lanţului macromolecular de bază, sau poate fi doar coordinat cu el. Polimerii de coordinaţie se mai numesc şi *chelaţi*, iar partea lor metalică poartă denumirea de *centru de coordinaţie*.

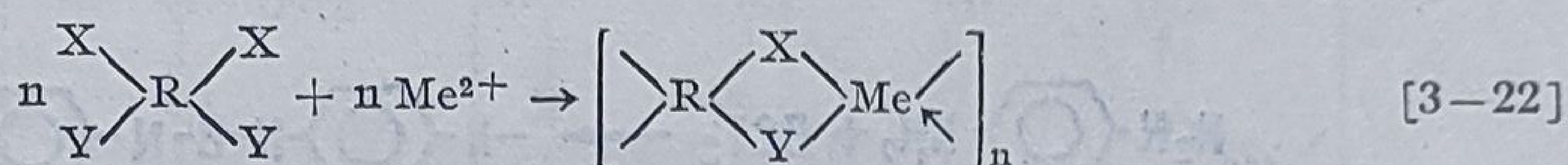
Pentru obţinerea polimerilor de coordinaţie de tip intracomplex, sau chelat, se conduce o reacţie între un ligand tetradentat, conţinînd deci cel puţin 4 grupe complexante şi ioni metalici sau combinaţii intracomplexe simple, de natura acetilacetonaţilor metalici.

Sinteza compuşilor macromoleculari de coordinaţie de tip chelat, se realizează utilizînd drept acceptori, mai ales cationii metalelor tranziţionale, mici, care prin cumulare cu sarcini ridicate sau prin existenţa orbitalelor *d* incomplete, asigură legături stabile între ionii metalului şi grupele donoare.

Ionii metalelor alcalinoteroase şi lantanidele reprezintă acceptorii cei mai slabi, iar cei ai metalelor alcaline formează doar rareori complecşi.

Liganzii utilizaţi pentru obţinerea polimerilor de coordinaţie conţin adesea grupări donoare, prevăzute cu perechi electronice libere, neparticipante la formarea legăturii chimice. Cele mai frecvent întîlnite sînt: $-NH_2$, $=NH$, $\equiv N$, $-NO_2$, $-OH$, $=CO$, $-COO-$, $-PO(OH)O-$, $-SO_2-$, $-S-$, $=C=S$, etc.

Policoordinaţia este reacţia ce conduce la formarea compuşilor macromoleculari heterocatenari, din acetilacetonaţi, săruri, sau combinaţii asemănătoare, conţinînd ioni metalici şi un ligand. În formă generală, o asemenea reacţie poate fi exprimată prin:



[3—22]

O reacţie decurgînd între liganzi macromoleculari bidentaţi şi ioni metalici nu poate fi atribuită policoordinării, căci ea reprezintă de fapt un proces obişnuit de schimb ionic. Ionii metalici astfel legaţi pot fi îndepărtaţi din polimer, fără ca lanţul său macromolecular să fie distrus.

Tabela 24

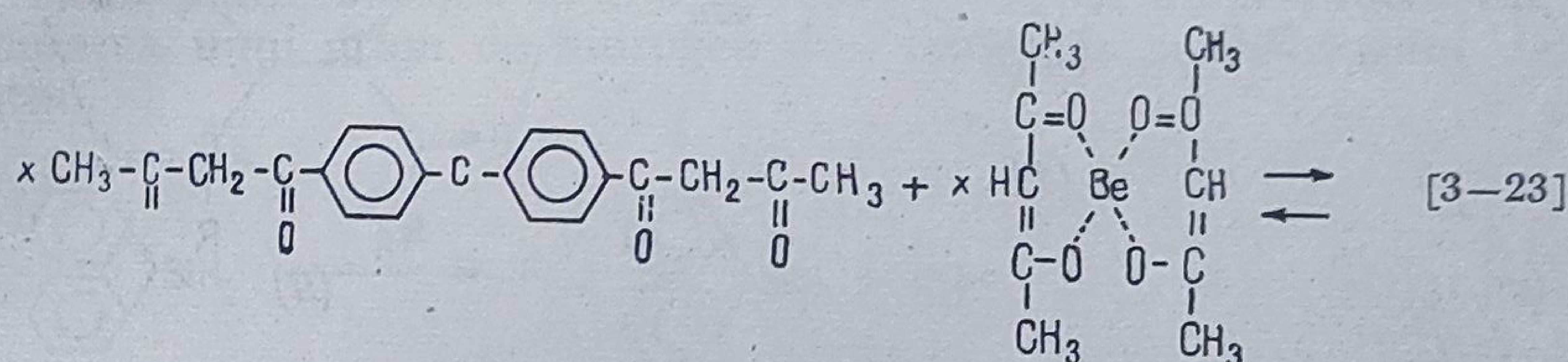
Metale capabile să formeze polimeri de coordinaţie

Grupa din sistemul periodic	Elementul	Literatura	Grupa din sistemul periodic	Elementul	Literatura
I	Cu^{2+}	[68, 69, 71, 73—96]	III	Al^{3+}	[91]
II	Ag^{+}	[84]	IV	Ti^{4+}	[101]
	Be^{2+}	[73—75, 77, 78, 80]		Zr^{4+}	[102]
		[89—91, 97, 98, 71, 99]	VI	Cr^{3+}	[90, 103—105]
				$(UO_2)^{2+}$	[100]
	Mg^{2+}	[77, 79, 91, 69, 100]	VII	Mn^{2+}	[68, 71, 74, 76, 77]
	Ca^{2+}	[77, 91, 100]	VIII	Fe^{2+}	[84, 105, 106]
	Zn^{2+}	[73, 75, 76, 78, 80, 85, 88, 92, 97, 100]		Co^{2+}	[68, 69, 75, 76, 78, 79, 81, 85, 88, 90—92, 106, 107]
	Cd^{2+}	[68, 69, 71, 74, 76, 78, 79, 91]			
	Ba^{2+}	[91]		Ni^{2+}	[69, 71, 72, 73, 75, 78, 81, 84, 85, 88, 91, 92, 94, 100, 106—107]
	Hg^{2+}	[68, 84, 85]			

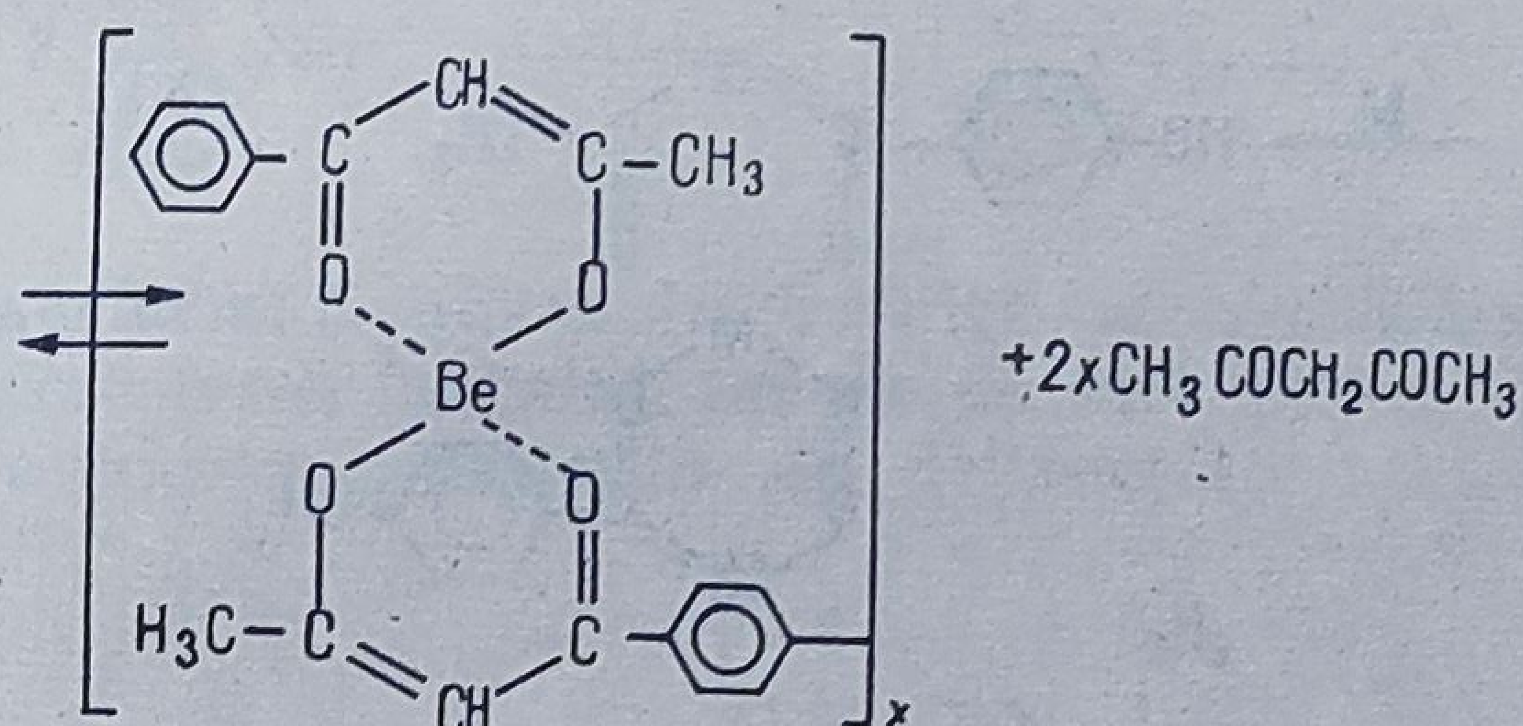
Studiul acestor polimeri, așa cum s-a mai menționat este de dată recentă, primele rezultate fiind obținute în jurul anului 1960 [62—67]. În urma cercetărilor făcute s-au găsit polimeri de coordinație aparținînd aproape tuturor metalelor sistemului periodic. În tabela 24 sînt redate elementele capabile de coordinare.

În cele ce urmează, vom urmări detaliat un caz tipic de formare a unui polimer de coordinație, realizat prin reacția tetracetonelor cu acetilacetonați metalici [68—71].

Plecînd de la acetilacetonatul de beriliu și *pp'*-diacetilacetodifeniloxid [71] rezultă:



[3—23]



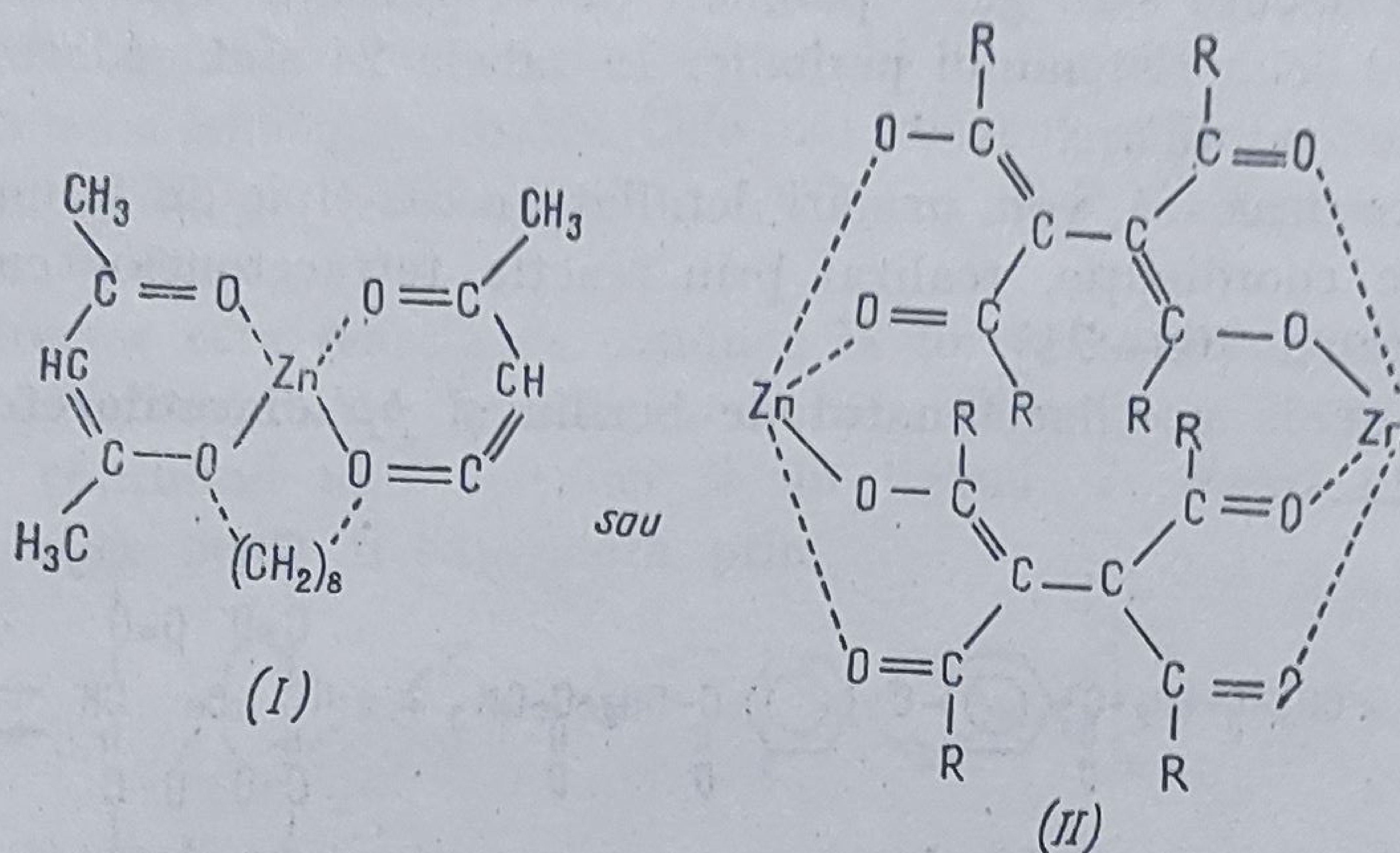
Această reacție are un caracter de echilibru, dovedit prin aceea că la încălzirea polimerului de coordinație obținut cu acetilacetonă s-a observat distrucția și formarea acetilacetonatului de beriliu micromolecular.

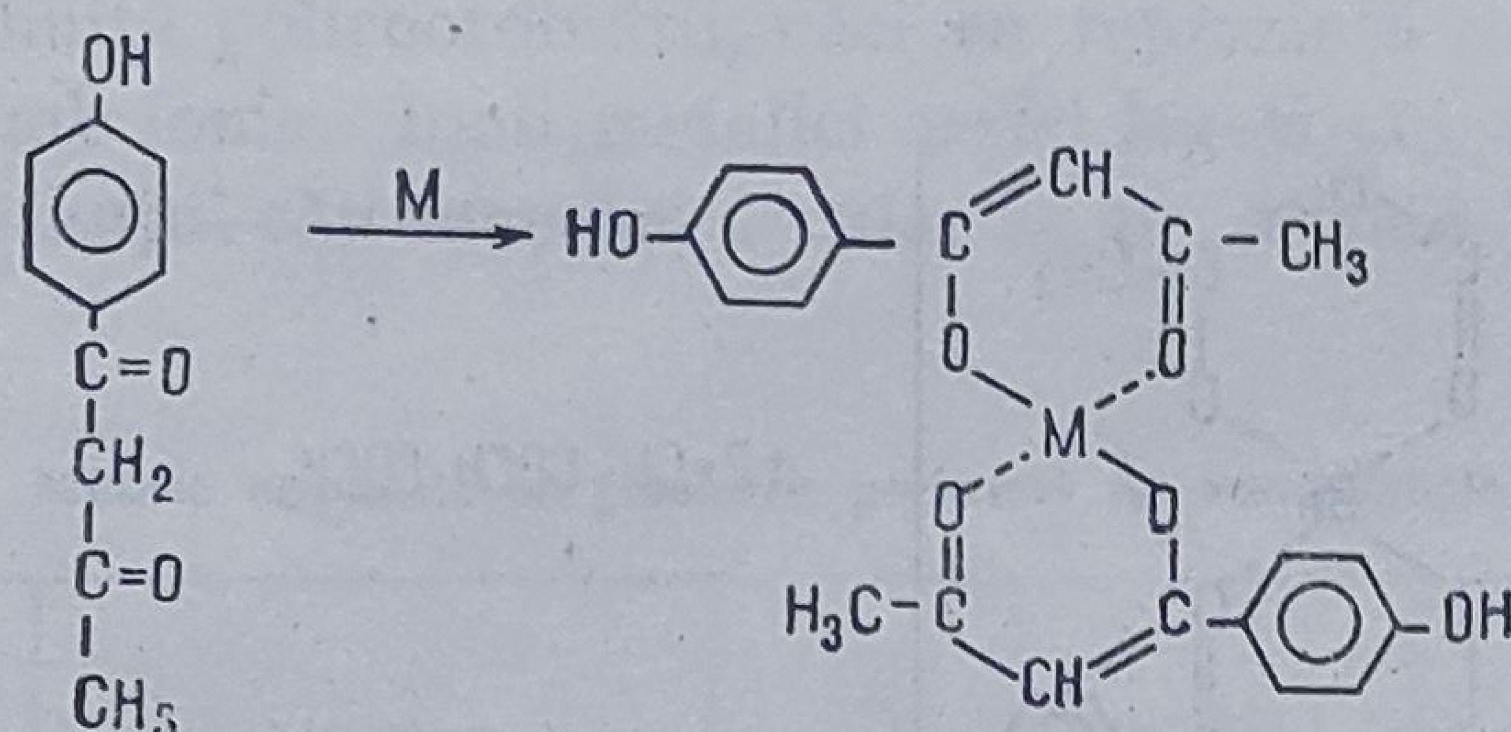
Alături de formarea polimerilor de coordinație liniari, în cazul utilizării sebacilacetonei se constată obținerea în paralel a combinațiilor ciclice micromoleculare reprezentînd monomeri sau dimeri de tipul *(I)*, *(II)*.

Pentru sinteza polimerilor de coordinație plecînd de la săruri sau de la acetilacetonați metalici s-a utilizat o gamă largă de liganzi, cum ar fi cei de natura acizilor dicarbonici: $\alpha\alpha'$ dioxidicarbonici, $\alpha\alpha'$ dimetoxidicarbonici, acizi ditiocarbamici, tetraoxime ale $\alpha\alpha'$ tetracetonelor, acizi difenil fosfinici, aldehida 5,5 metilendisalicilică, *p*(1,3 butandion) N-fenilglicină, 1,6 dioxifenazina, bis α tiopicolinamida, tetracianmetilen, etc.

S-a propus de asemenea sinteza compușilor macromoleculari de coordinație plecînd de la bis fenol, obținut în reacția *p*-oxibenzoilcetonei cu

săruri de cupru, magneziu, zinc, aluminiu, beriliu conform ecuaţiei reacţiei [3—24] [72]:





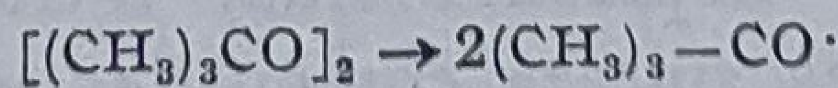
[3—24]

Bis fenolul astfel obţinut, reacţionînd mai departe cu epiclorhidrina formează o răşină epoxidică, care conţine metalele mai sus menţionate.

3.3. POLIRECOMBINAREA

Polirecombinarea este o metodă relativ recentă de sinteză a compuşilor macromoleculari, pusă la punct de către V. V. K o r ş a k şi c o l a b. [108] care o extind ulterior şi asupra obţinerii polimerilor elementorganici [108—112].

Reacţia constă în încălzirea monomerului cu un peroxid organic, iar radicalii formaţi prin descompunere termică, acţionează ulterior asupra monomerului, provocînd polimerizarea sa. Astfel dacă se urmăreşte obţinerea poliferocenilenei, reacţia este [109]:

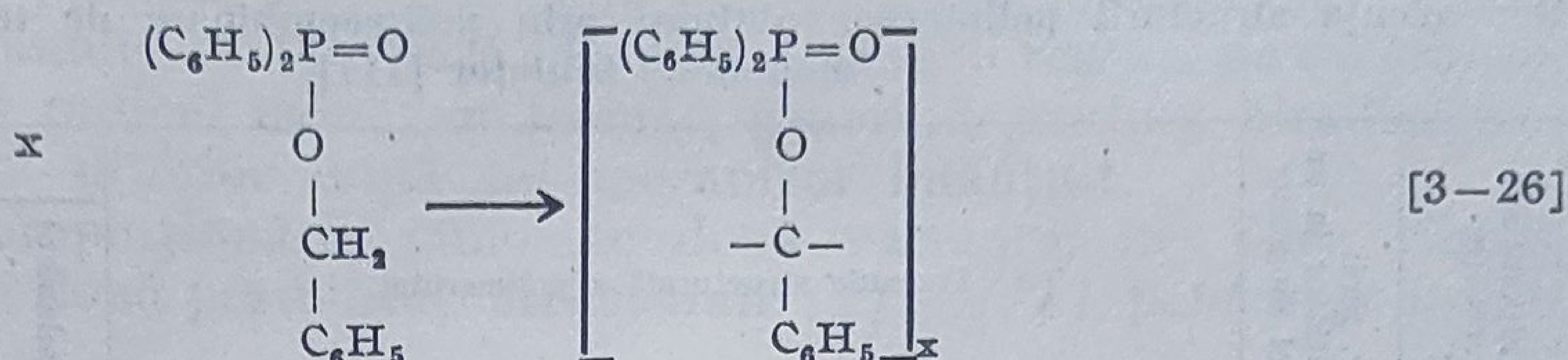


$$[(CH_3)_3CO]_2 \rightarrow 2(CH_3)_3-CO\cdot$$



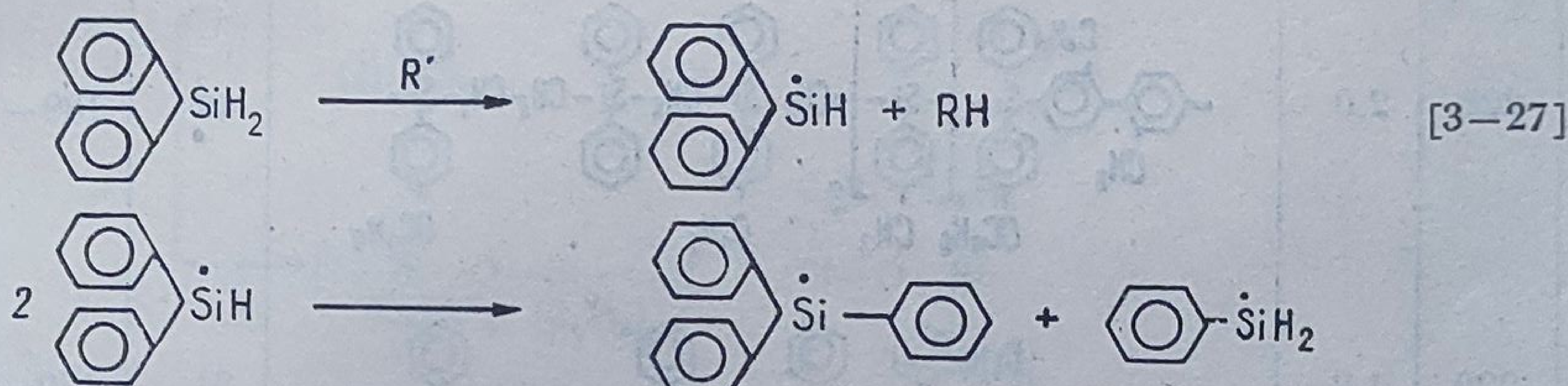
$$x\ C_5H_5FeC_5H_5 \xrightarrow{(CH_3)_3-CO\cdot} [-C_5H_4FeC_5H_4-]_x \qquad [3-25]$$

sau, utilizînd ca substanţă de plecare benzildifenilfosfinatul:



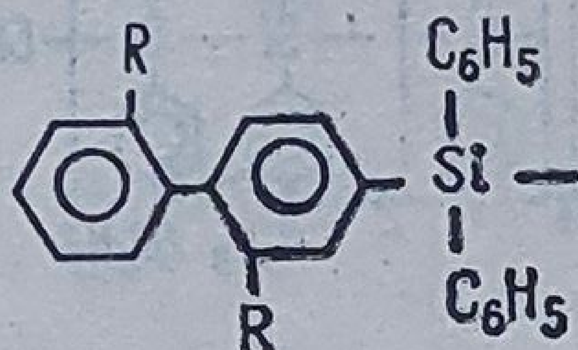
[3—26]

Dezvoltînd această metodă V. V. Korşak reuşeşte noi sinteze [108]. Astfel prin tratarea difenilsilanului cu peroxid de butil terţiar, la temperatura de 200 °C, rezultă *radicali trifenilsilanici* capabili să conducă creşterea lanţului pe calea polirecombinării. S-a dovedit [109] că acest proces are la bază scindarea unui atom de hidrogen din molecula monomerului de către iniţiator:



[3—27]

Prin transformări ulterioare rezultă *tetrafenilsilan* care participă pe de o parte la creşterea lanţului, iar pe de altă parte, suferă procese de alchilare sub acţiunea produselor de distrucţie:



Masa moleculară şi implicit proprietăţile polimerilor obţinuţi sînt esenţial influenţate de raportul monomer: iniţiator şi de temperatura de lucru (tabela 25).

Analizînd însă un alt sistem — *tetrafenildihidrosiloxan/peroxid de dibutil terţiar*, autorii constată, cercetînd structura polimerilor obţinuţi, posibilitatea complicării procesului de polirecombinare cu un stadiu preliminar, suplimentar de disproporţionare şi anume: recombinarea, în cazul dat ar furniza un polimer cu lanţuri liniare, terminate cu atomi de hidrogen [113].

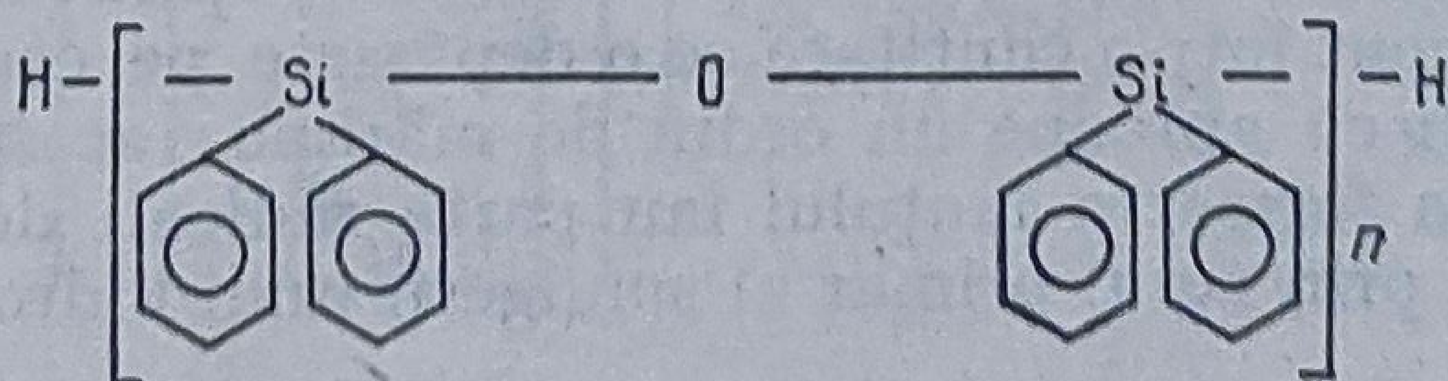


Tabela 25

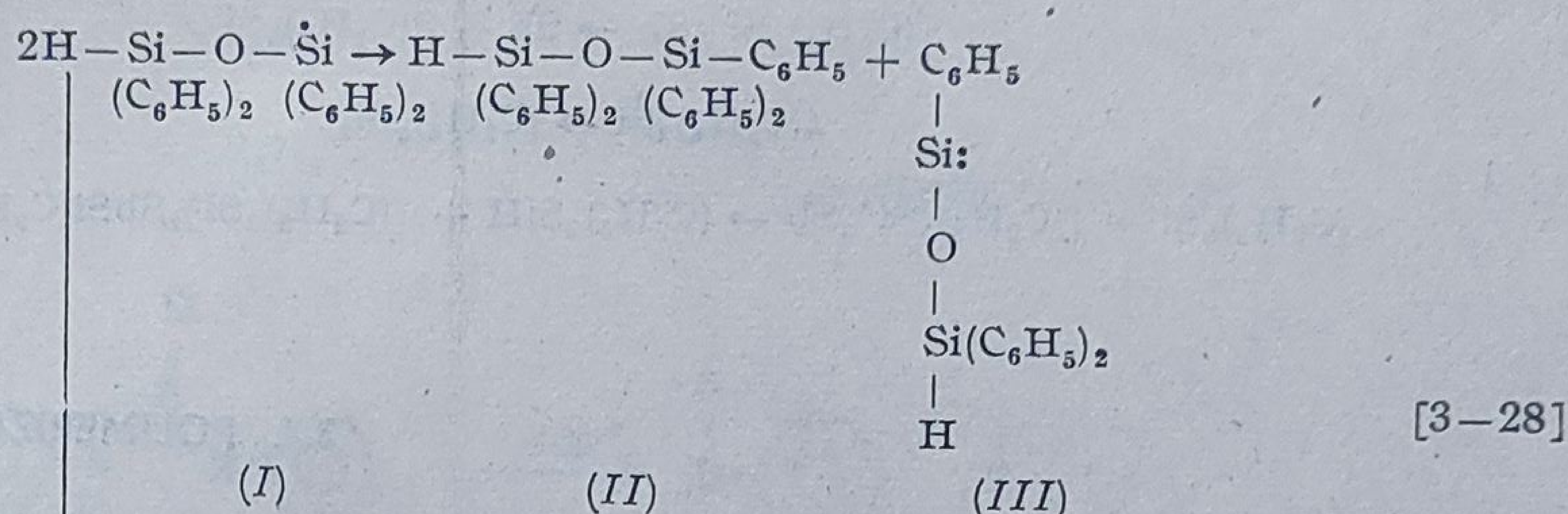
Dependenţa structurii polimerilor obţinuţi prin polirecombinare de temperatură şi raportul monomer : iniţiator [111]

Temperatura de reacţie °C	Nr. moli iniţiator la un mol monomer	Formula structurală a polimerului	Caracteristici		
			Randament %	Pct. de topire °C	Masa moleculară
200	1,2	C_4H_9, CH_3, Si, C_4H_9; C_4H_9, Si, C_4H_9	30	165—180	1 530
220	2,0	C_4H_9, CH_3, –Si–, [–Si–] 2 (CH_3), –CH_2–Si–CH_2–Si–CH_2–CH_2–Si–, OC_4H_9, C_4H_9, OC_4H_9	48	189—198	—
220	1,2	C_4H_9, CH_3, –Si —Si— CH_2–Si –CH_2– CH_2–Si–	31	170—182	3 650
180	1,5	[C_4H_9, CH_3, –Si–] 2 [–Si–] 4 [–Si–] 2 —Si —Si— [CH_2–Si–] 2, C_4H_9, OC_4H_9	38	198—206	—
180	1,25	[–Si–] 4 [–Si–, CH_3] [–Si–, CH_3] 2 –Si –, C_4H_9	12,5	180—191	—

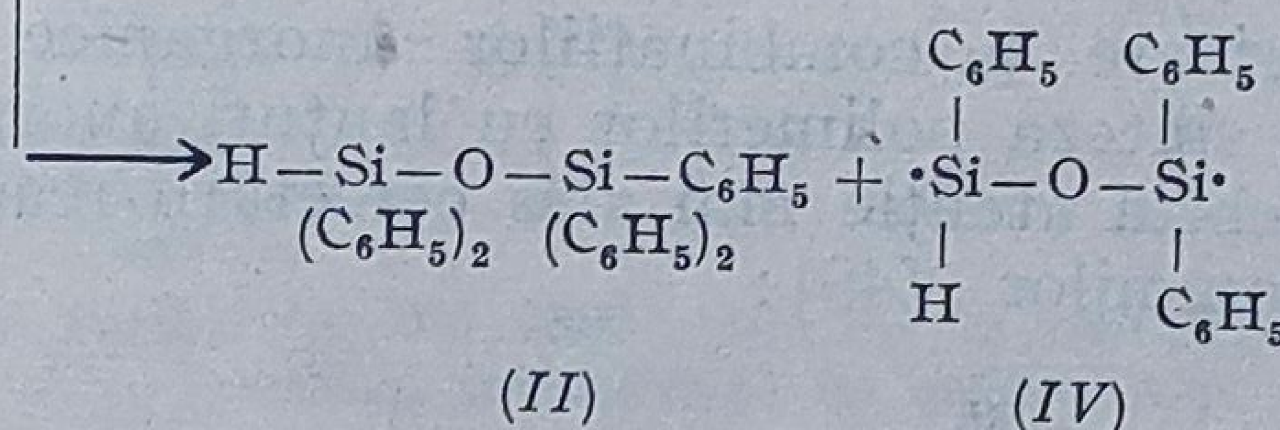
Stabilind cantitatea de hidrogen pe cale spectrală (IR) şi chimică, autorii găsesc că unitatea structurală a polimerului obţinut în condiţiile date, conţine acest element într-o cantitate ce o depăşeşte pe cea corespunzătoare atomilor terminali cu aproape un ordin de mărime; acest fapt îi conduce la concluzia, că la formarea lanţului iau parte radicali de altă constituţie decît cei rezultaţi prin actul primar al smulgerii unui hidrogen din molecula monomeră.

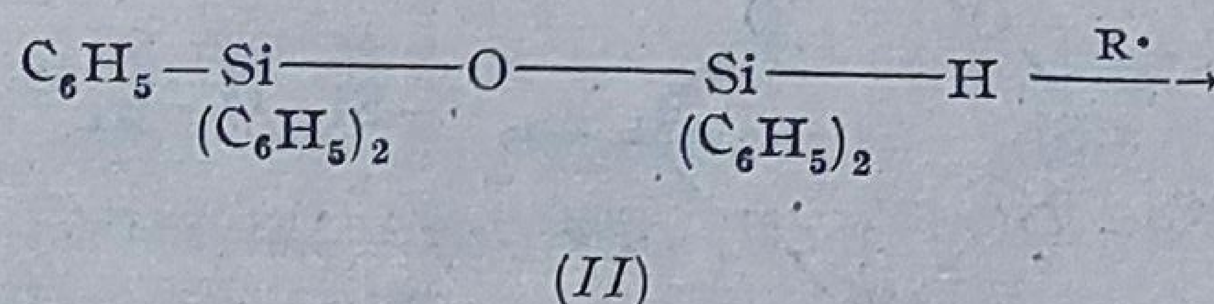
Această constatare alături de cea experimentală a identificării în mediul de reacție a unor produse saturate de natura pentafenildisiloxanului *(II)* și hexafenildisiloxanului *(VI)* atestă ideea desfășurării *reacției de disproporționare* a primului radical monomer format, generînd produse biradicalice, care polimerizează ulterior după un mecanism înlănțuit.

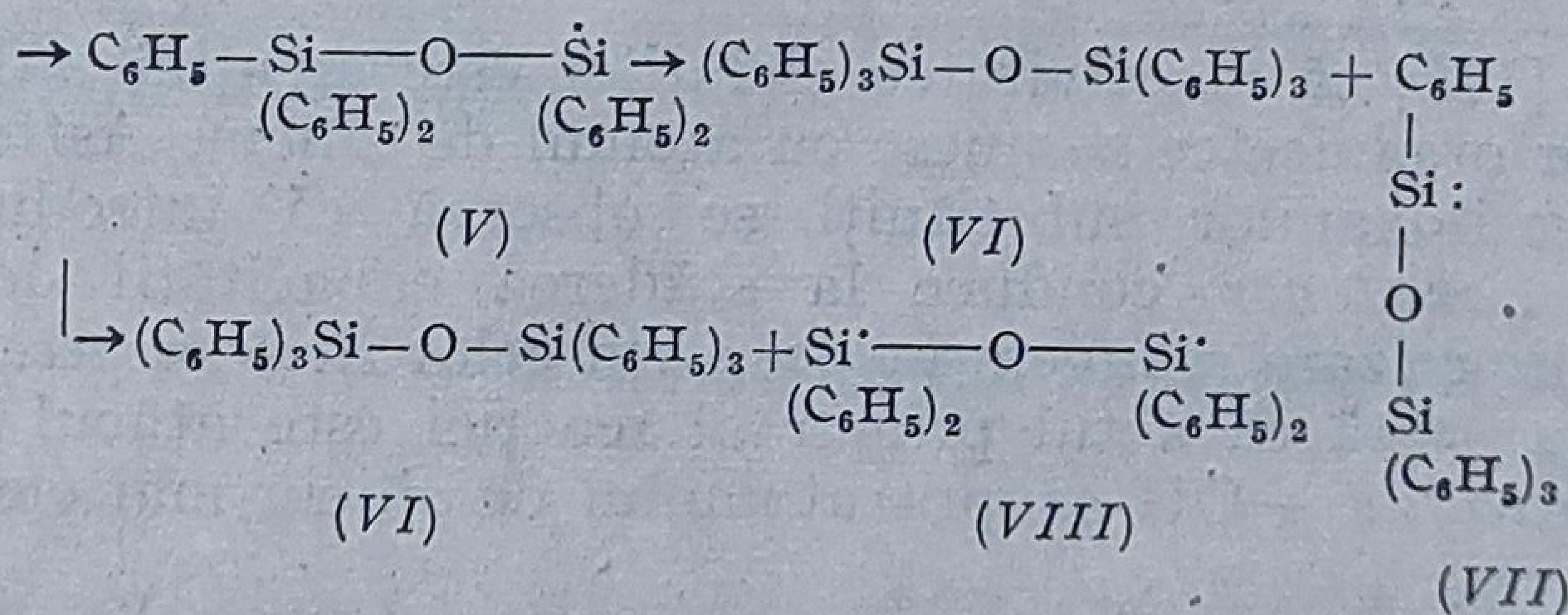
Realizarea disproporționării, cunoaște două variante, în baza cărora autorii formulează două posibilități structurale *(I)* și *(II)*, pentru polimerii astfel obținuți:

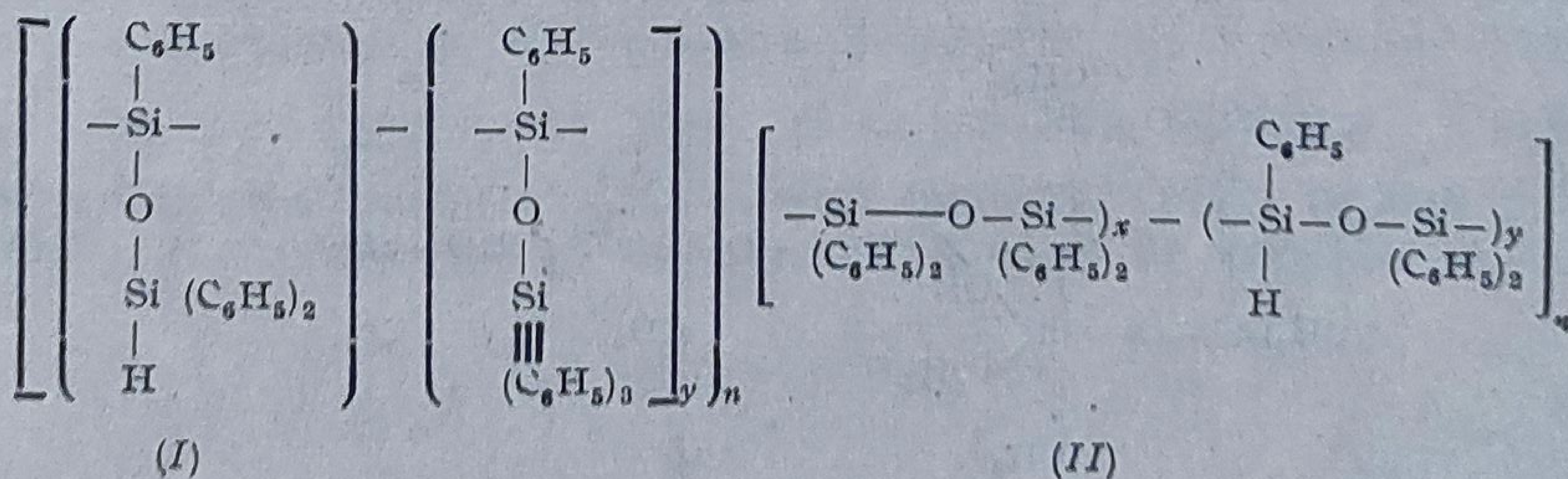


[3—28]



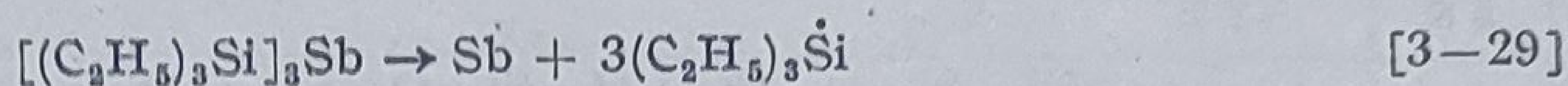




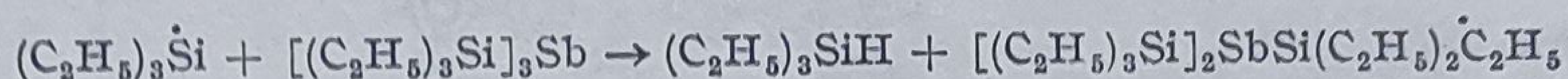


Datele experimentale confirmă manifestarea în structura polimerului mai ales a formei (I).

În literatura de specialitate [114] se arată că unii monomeri silanici sînt ei înşişi capabili ca prin descompunere termică să elibereze radicali, care interacţionînd cu moleculele iniţiale produc di- sau trimerizarea lor, putînd fi astfel luaţi în considerare la obţinerea polimerilor pe calea polirecombinării :

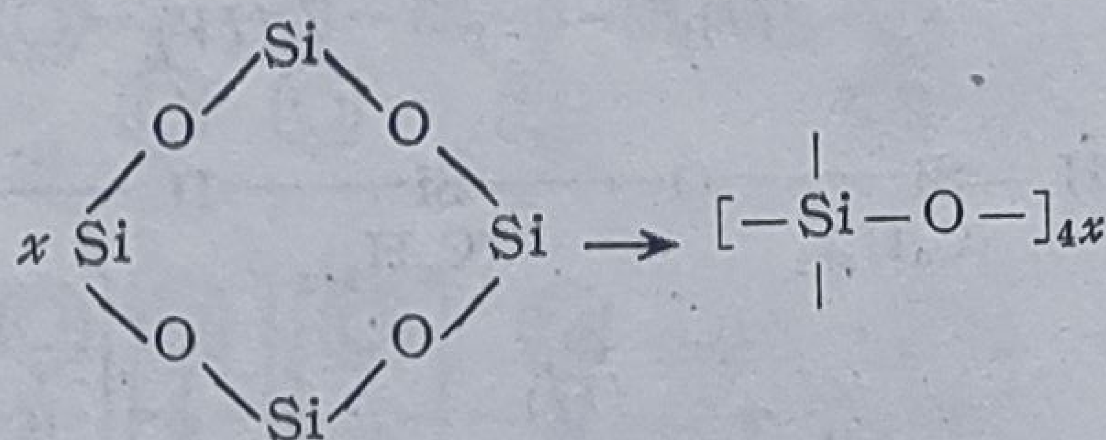




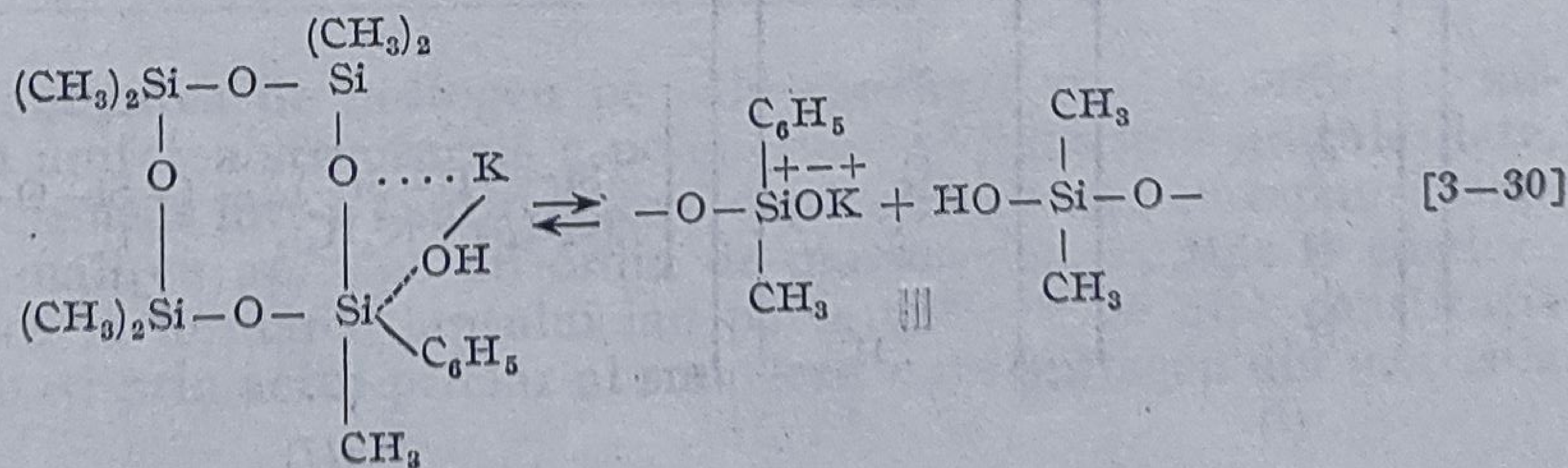


3.4. POLIMERIZAREA CICLURILOR

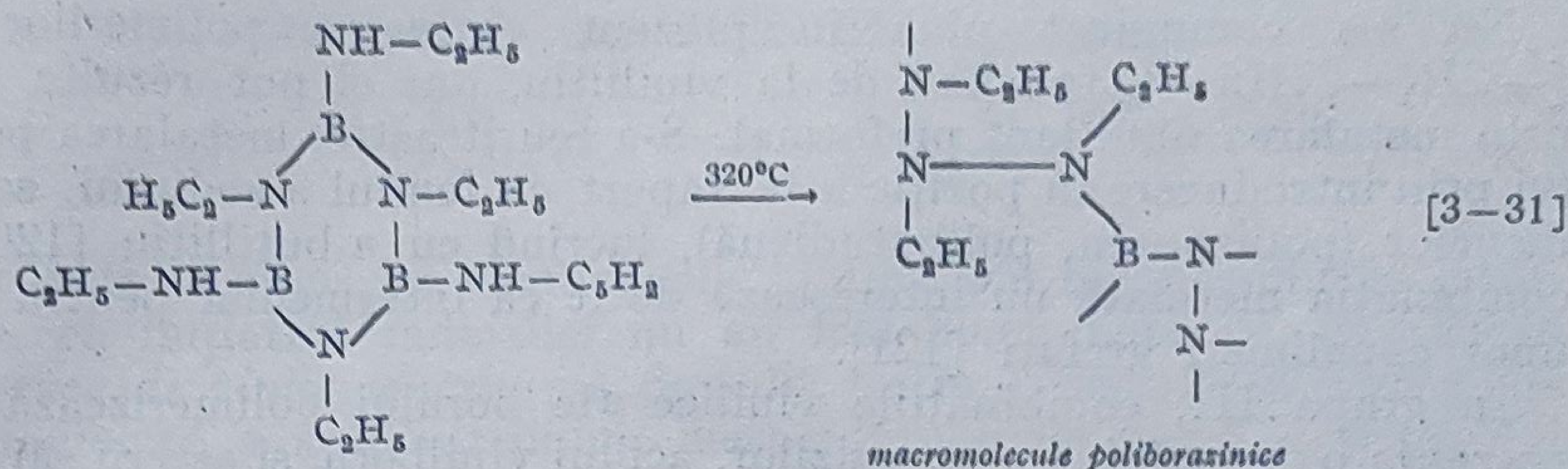
Reacţia de polimerizare a combinaţiilor anorganice heterociclice se utilizează larg pentru sinteza polimerilor cu lanţuri anorganice. În literatură se acordă o deosebită atenţie mai ales cercetării reacţiei de polimerizare a organociclosiloxanilor [49]:



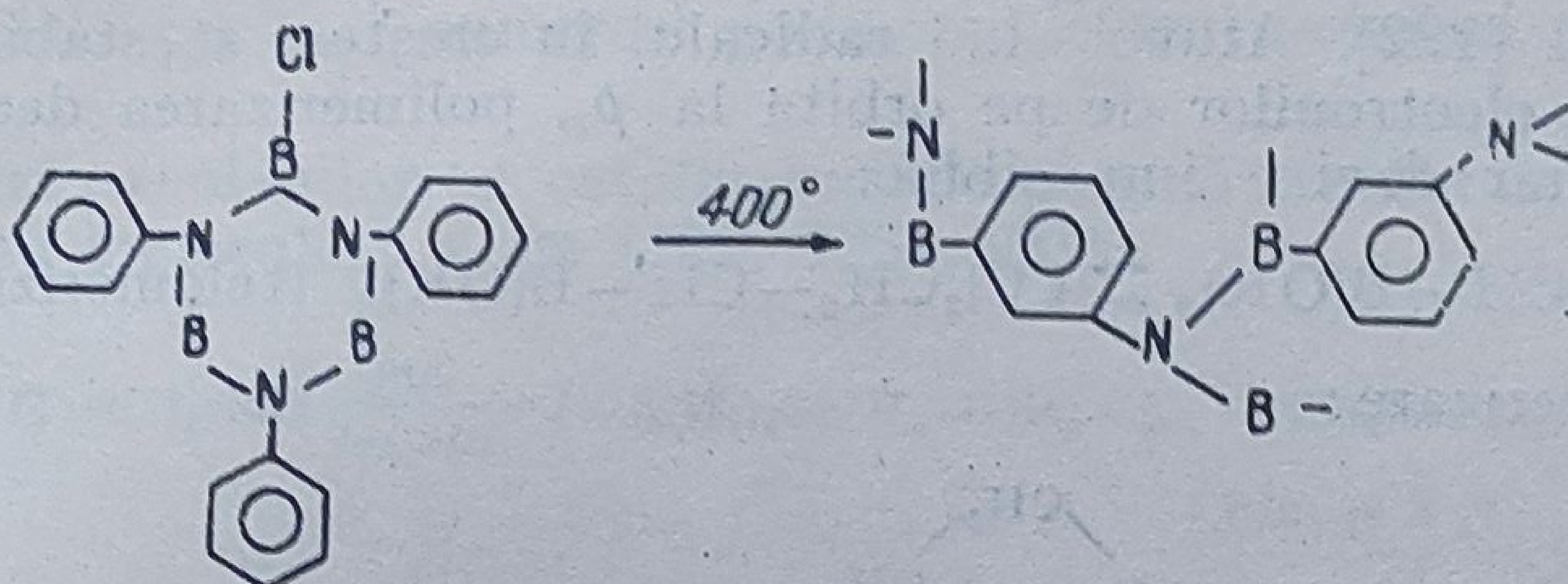
Se constată [115] că reactivitatea ciclurilor este esenţial influenţată de natura grupelor organice ce se unesc cu atomul de siliciu. Astfel în cadrul dimetilciclotetrasiloxanilor substituiţi se observă că introducerea unui *substituent electronodonor* conduce la scăderea capacităţii de reacţie în procesul de polimerizare şi invers în prezenţa celor *electronoacceptori*-ridicarea sa. Aceasta arată că actul primar al reacţiei este atacul efectuat de către *grupa nucleofilă* —OH asupra atomului de siliciu mai electropozitiv, conform schemei :



Sau alte exemple, bazate pe desfacerea termică a *ciclurilor borazinice* (116—118):



[3—31]



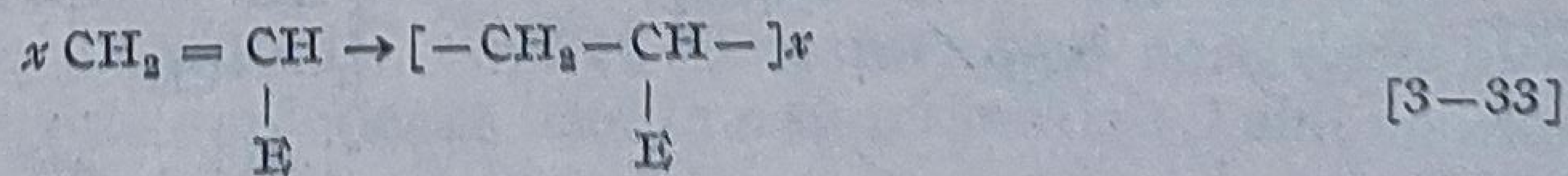
polimer fuzibil la 300—360°, solubil în cloroform, sulfură de carbon, tetraclorură de carbon, etc.

R. W. Kluiber şi J. W. Lewis [119] au arătat de asemenea posibilitatea obţinerii polimerilor de coordinaţie prin polimerizarea ciclurilor. În acest caz, iniţial se formează monomeri şi dimeri ciclici, care ulterior, în stare topită, polimerizează uşor.

Polimerizarea monomerilor ciclici se poate realiza atît termic cît şi sub acţiunea radiaţiilor ionizante.

3.5. POLIMERIZAREA MONOMERILOR ELEMENTORGANICI

Reacţia de polimerizare nu permite obţinerea macromoleculelor heterocatenare elementorganice, întrucît pînă în prezent nu se cunosc monomeri caracterizaţi prin legătura dublă carbon-element de tipul $>C=E$. În schimb prin polimerizarea monomerilor elementovinilici rezultă polimeri constituiţi din *carbocatene* în care elementul apare ca substituent lateral:

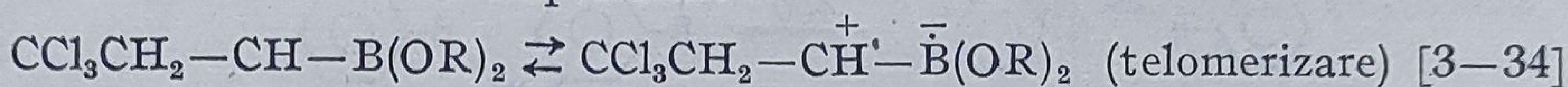


$$x\,CH_2=\underset{\displaystyle E}{CH} \rightarrow [-CH_2-\underset{\displaystyle E}{CH}-]_x \qquad [3-33]$$

Vom încerca să ilustrăm acest tip de reacţie, printr-o serie de exemple sistematizate în funcţie de apartenenţa elementului la diferitele grupe ale sistemului periodic.

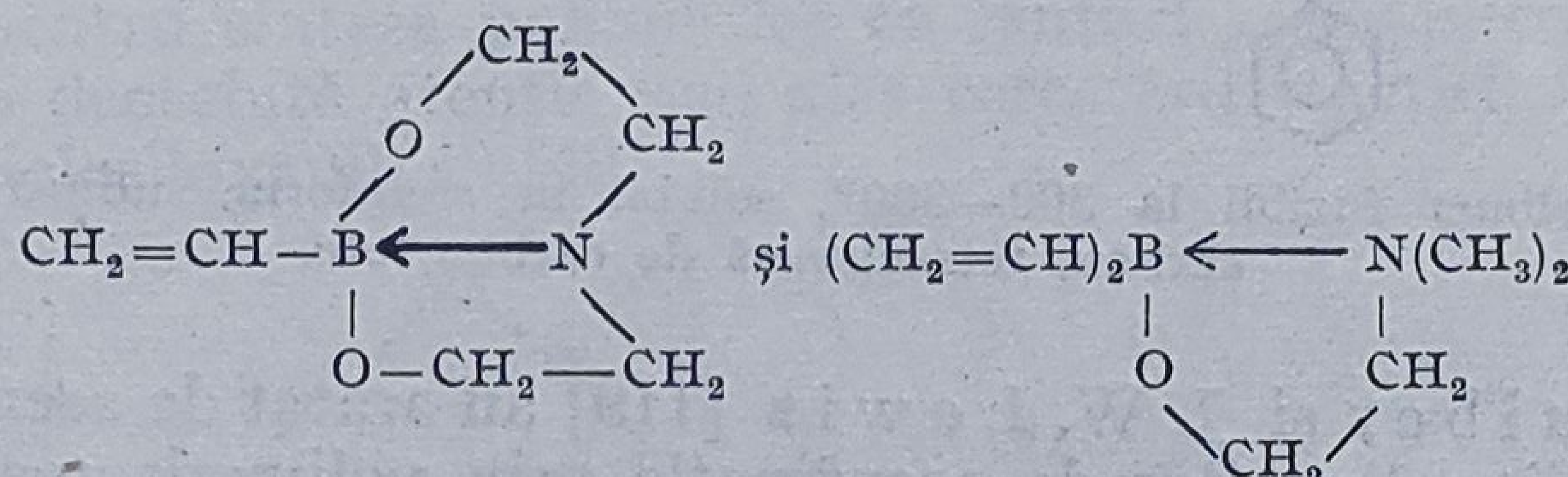
Nu s-a comunicat pînă în prezent obţinerea polimerilor de tipul $[-CH_2-CHLi-]_n$, plecînd de la vinillitiu, dar ei pot rezulta în schimb prin metalarea unui lanţ preformat. S-a reuşit astfel metalarea polistirenului prin introducere în poziţie α în raport cu fenilul a sodiului, sau a polidienelor (poliizopren, polibutadienă), lucrînd cu *n*-butillitiu [120]. Uneori combinaţia metalată nu interesează decît ca intermediar pentru obţinerea unor copolimeri grefaţi [121].

În grupa III, combinaţiile vinilice ale borului polimerizează uşor. În prezenţa oxigenului şi a peroxizilor, acidul vinilboric şi esterii săi trec lesne în materiale ceroase transparente, apa şi inhibitorii clasici întrerupînd aceste reacţii [122]. Atunci cînd radicalul în creştere se stabilizează prin delocalizarea electronilor de pe orbita la p_z, polimerizarea decurge foarte greu sau chiar devine imposibilă:

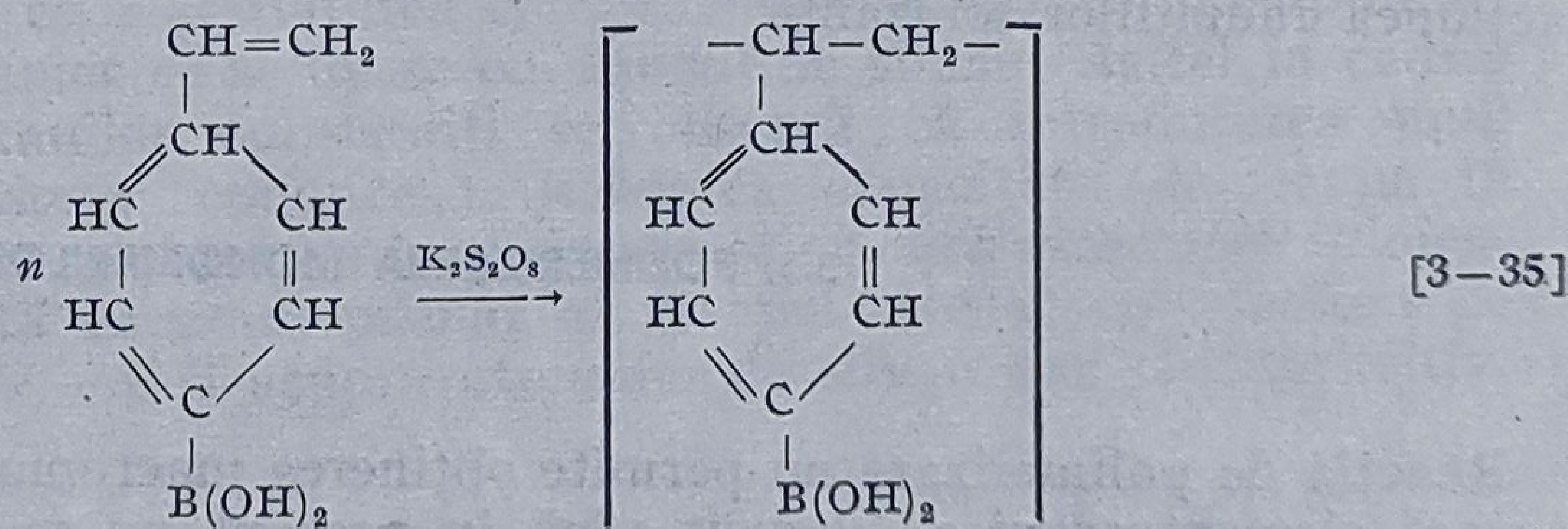


$$CCl_3CH_2-CH-B(OR)_2 \rightleftarrows CCl_3CH_2-\overset{+}{C}H^{\cdot}-\overset{-}{B}(OR)_2 \quad \text{(telomerizare)} \quad [3-34]$$

sau la polimerizare:

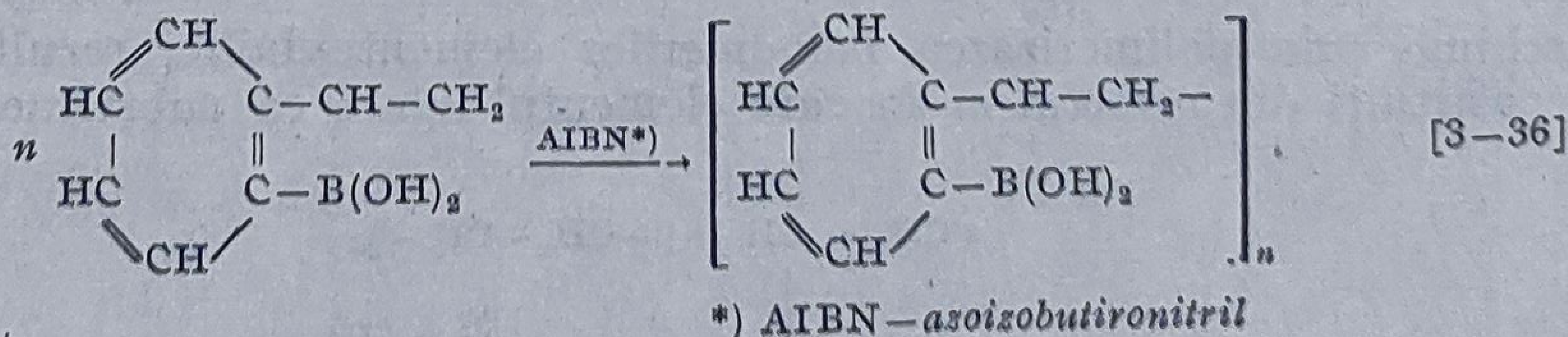


Combinaţiile cu bor de tipul $CH_2{=}CH-RBX_2$ polimerizează de asemenea fără dificultate. S-au obţinut *polimeri ai acidului p-vinilbenzenboric* şi o-*vinilbenzenboric* [123]:



[3–35]

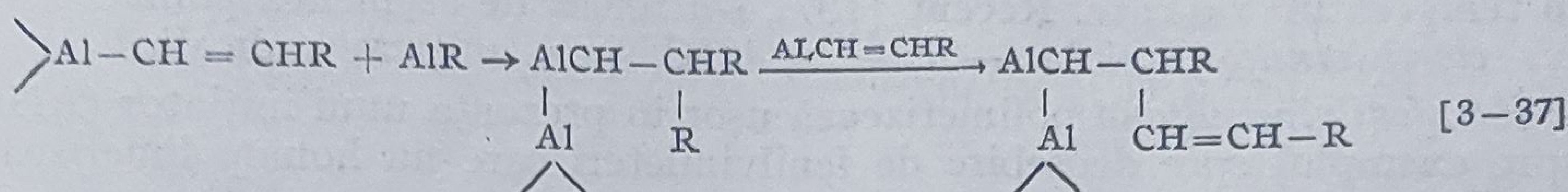
sau



[3–36]

*) AIBN—*azoizobutironitril*

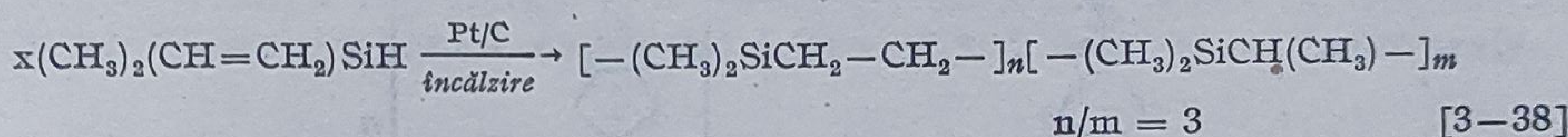
Derivații vinilici ai aluminiului polimerizează ușor, putînd prezenta și reticulări atît datorită legăturii Al-C cît și dublei legături vinilice:



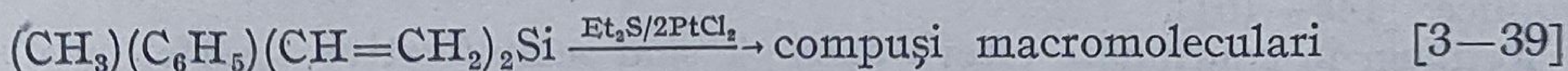
Încercările de a polimeriza combinațiile vinilice ale magneziului în tetrahidrofuran, ca inițiatori radicalici nu au fost încununate de succes; în schimb *clorura de vinilmagneziu* s-a dovedit un bun *inițiator* pentru polimerizarea anionică a acrilonitrilului, metacrilatului de metil și stirenului [124].

Fără îndoială cei mai numeroși polimeri elemento-vinilici sînt pe bază de siliciu.

Prin încălzirea silanilor cu catalizatori de platină rezultă în genere produse cu masă moleculară mică [122, 125—127]:

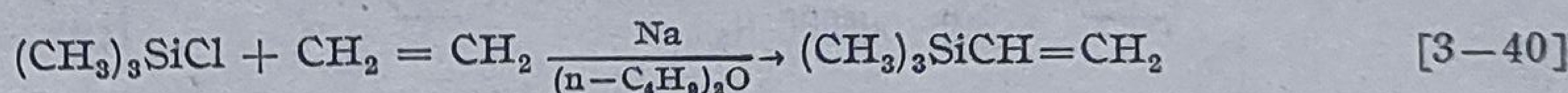


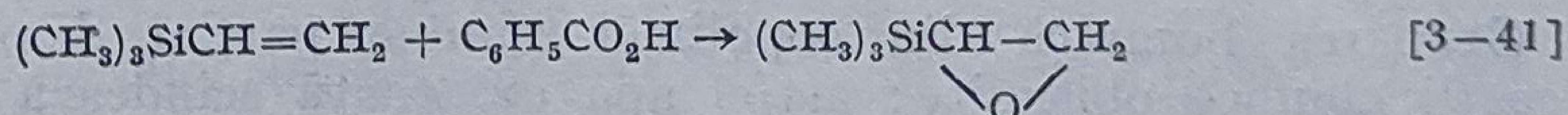
Recent [128], utilizîndu-se un catalizator modificat, de platină s-a reușit și obținerea combinațiilor cu masă moleculară ridicată, reacția fiind condusă la 130° și durate reduse (30 min):

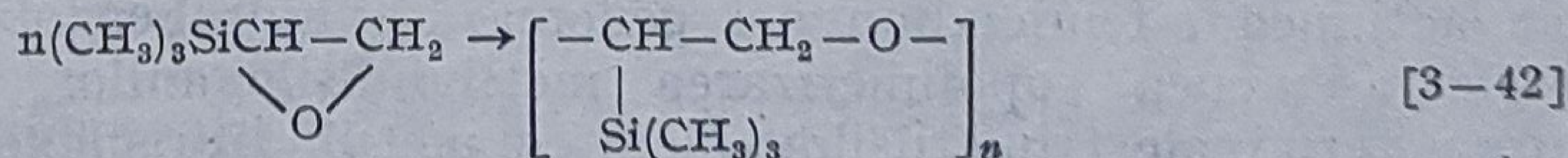


În general polimerii și copolimerii vinilsilanilor se prepară cu inițiatori radicalici, la presiuni și temperaturi ridicate [129—134].

Uneori plecînd de la vinilsilani se obțin alți polimeri decît poli (vinilsilanii) [135]:







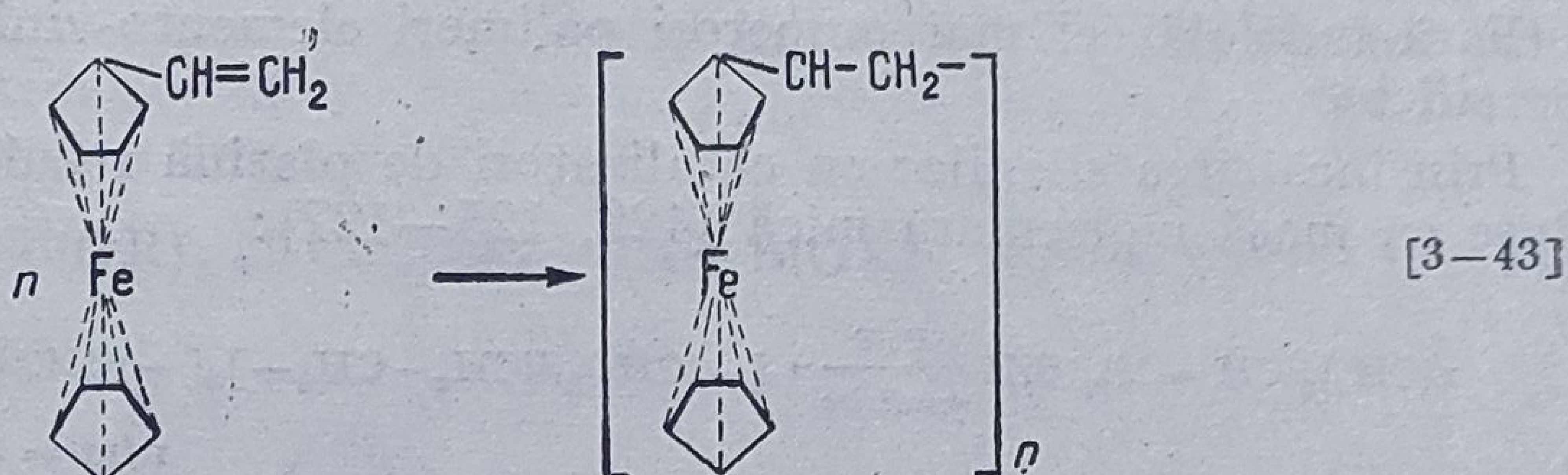
Trecînd la cercetarea posibilității elementelor din grupele V—VIII, de a furniza polimeri, vom mai prezenta cîteva exemple, caracteristice.

Astfel, s-au putut obține polimeri vinilici cu fosfor, care spre deosebire de cei cu azot, (polivinilazida explodează ușor la o slabă încălzire) sînt termo-

stabili [136]. S-a preparat astfel un polimer rezistent la temperatură prin tratarea diclorurii acide a acidului vinilfosforic, β substituit cu *protonodonori*, la temperaturi ridicate. Recent [137], s-a reuşit de asemenea polimerizarea *bis cloretilvinilfosfinei* la $-78 - +40°C$, prin iniţiere radicalică.

Parafenilvinilsulfona polimerizează uşor în prezenţa unui iniţiator (AIBN spre exemplu) spre deosebire de fenilvinileteri care nu homopolimerizează [138].

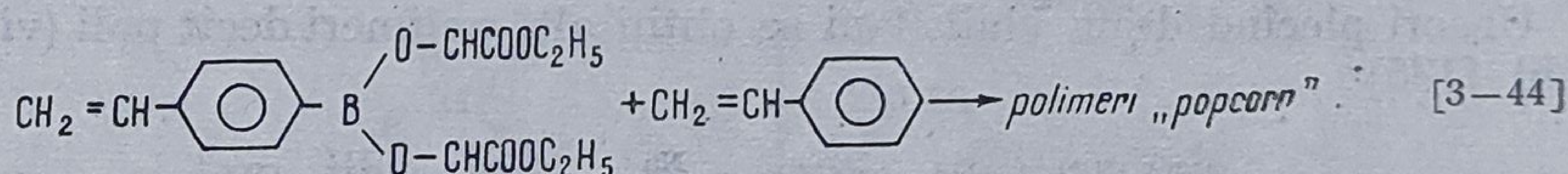
Vinilferocenul este amplu discutat în literatura de specialitate, ca fiind capabil să conducă la polimeri cu proprietăţi magnetice interesante [139—143]. Polimerizarea se poate efectua termic, lucrînd la 70—80°C în prezenţa AIBN, sau prin iradiere ultravioletă utilizînd ca iniţiator peroxidul de benzoil:



[3—43]

Dacă majoritatea monomerilor elementovinilici polimerizează greu sau nu homopolimerizează, copolimerizarea s-a dovedit o metodă cu mult mai largi posibilităţi pentru obţinerea polimerilor cu unităţi structurale elementovinilice [144—161].

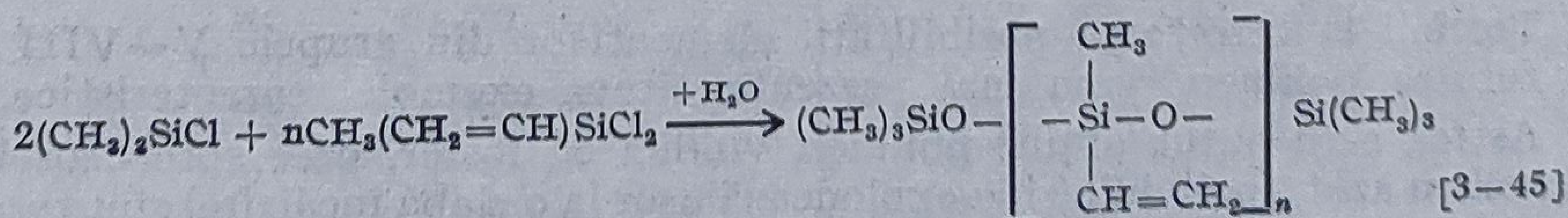
Reţinem în continuare cîteva exemple mai semnificative. Astfel copolimerizarea vinillitiului cu stirenul, sau a acidului *p*-vinilboric conduce principial la polimeri de tip „*popcorn*" (*proliferanţi*):



[3—44]

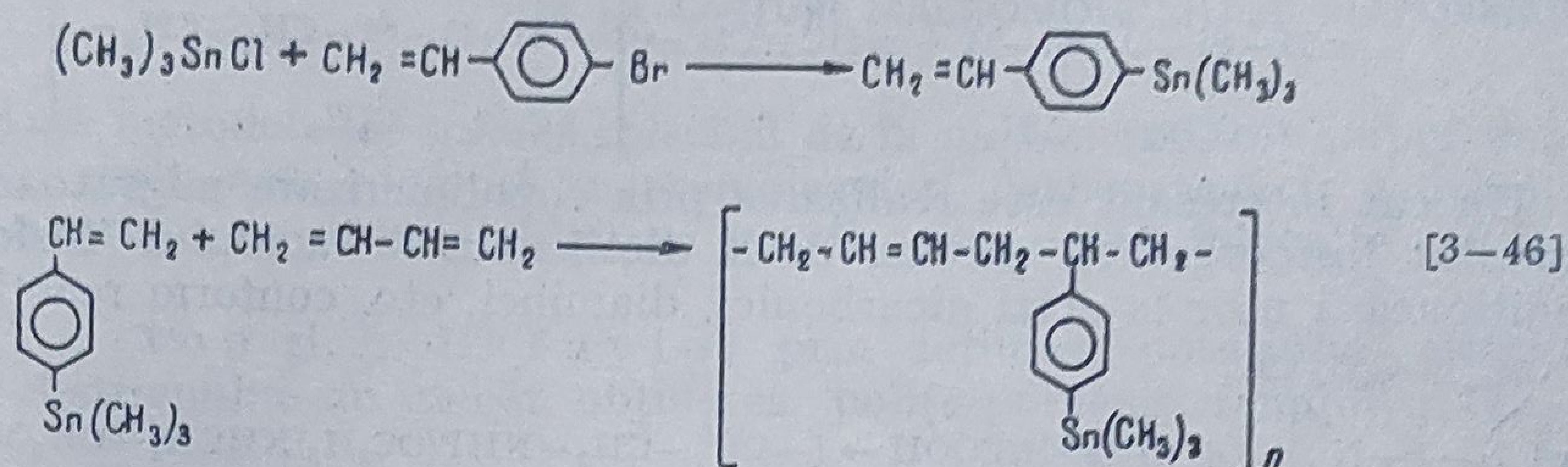
Gruparea boranică din copolimer rămîne parţial disponibilă pentru reacţii chimice obişnuite: astfel apa oxigenată scindează legătura C—B generînd un polimer neelementorganic, cu apa se eliberează acidul boric, iar acţiunea *o*-fenilendiaminei generează dihidrobenzobordiazol.

De asemenea copolimerizarea metilvinilsiloxanilor, caracterizaţi prin grupe terminale trimetilsiloxanice cu metilhidrurisilcxani [161]:



[3—45]

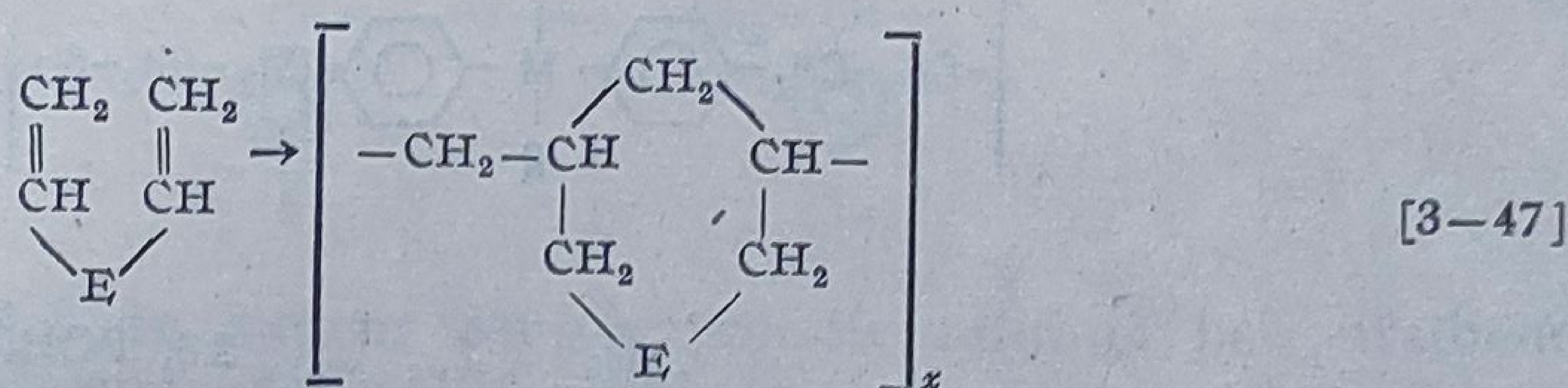
Un elastomer interesant se obține prin copolimerizarea butadienei cu *p*-vinilfeniltrimetilstaniu [162]:



[3–46]

3.6. CICLOPOLIMERIZAREA

Ciclopolimerizarea reprezintă o metodă, utilizată cu succes la obținerea polimerilor elementorganici conținînd heterocicluri ca unitate structurală:

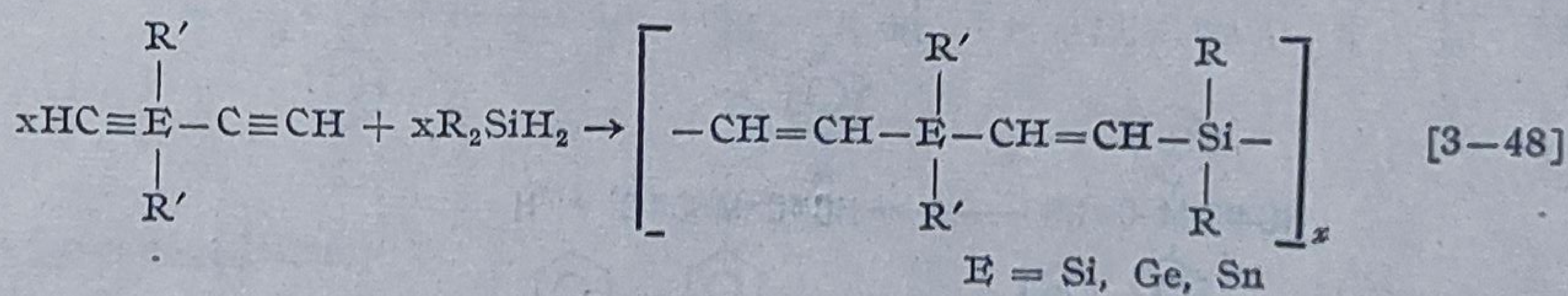


[3–47]

3.7. COPOLIMERIZAREA PRIN MIGRARE

Numeroși cercetători [163—170] au reușit să obțină polimeri elementorganici heterocatenari pe această cale. Astfel:

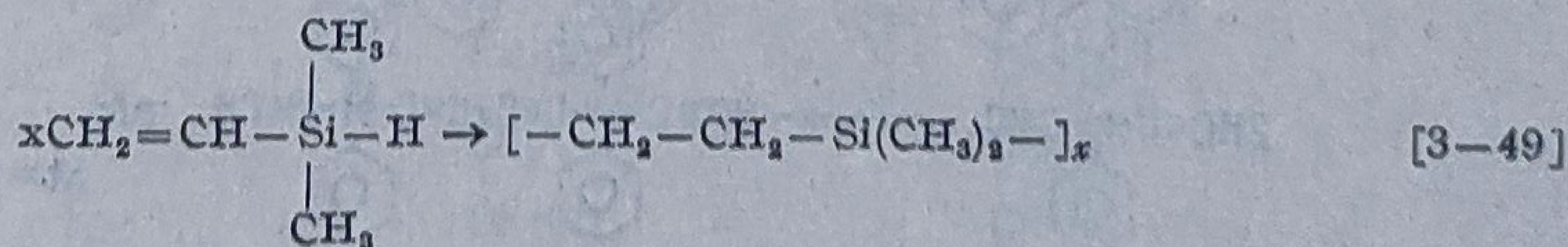
— copolimerizarea derivaților dietilici ai siliciului, germaniului, staniului cu dialchilsilanii:



[3–48]

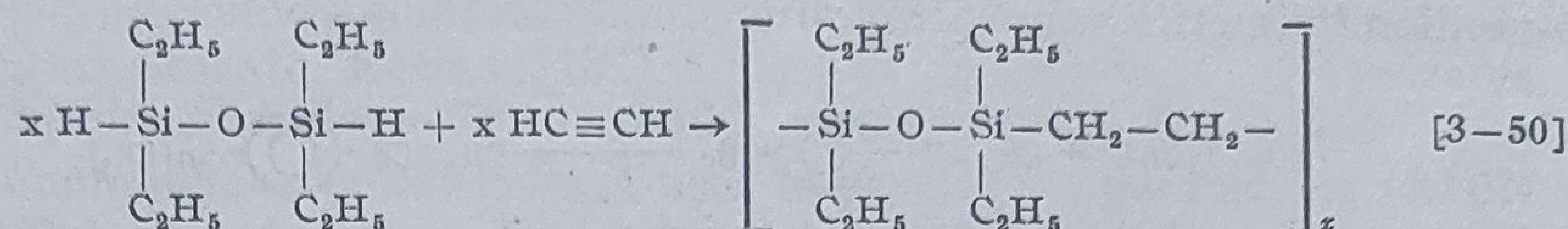
E = Si, Ge, Sn

— obținerea polimerilor conținînd siliciu pe calea polimerizării prin migrarea hidrurilor silanice:

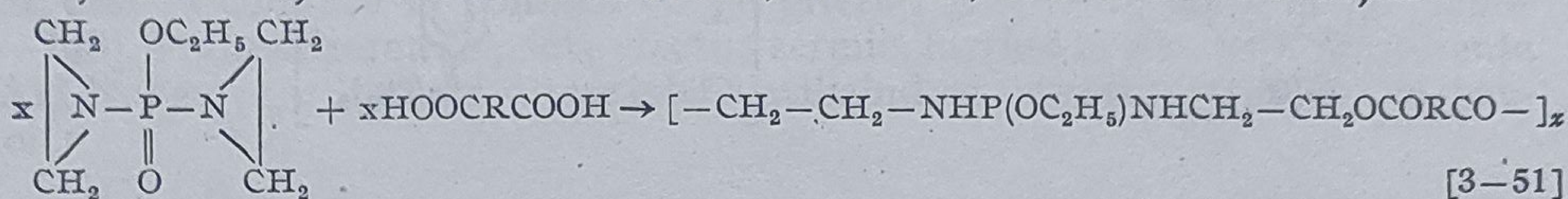


[3–49]

— copolimerizarea cu acetilena:

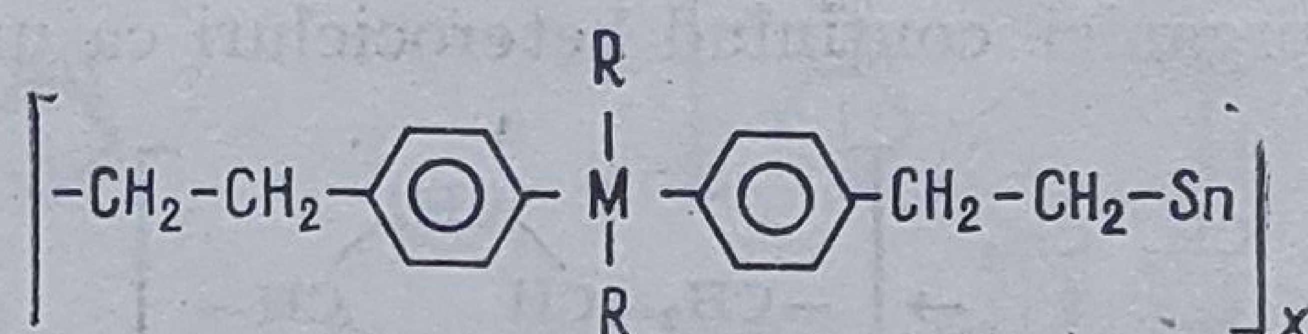


Un caz interesant este realizarea prin copolimerizare migratoare a polimerilor fosfoorganici, plecînd de la dietilenamida acidului fosforic, care adiţionează uşor la acizi dicarbonici, diaminei, etc. conform reacţiei:



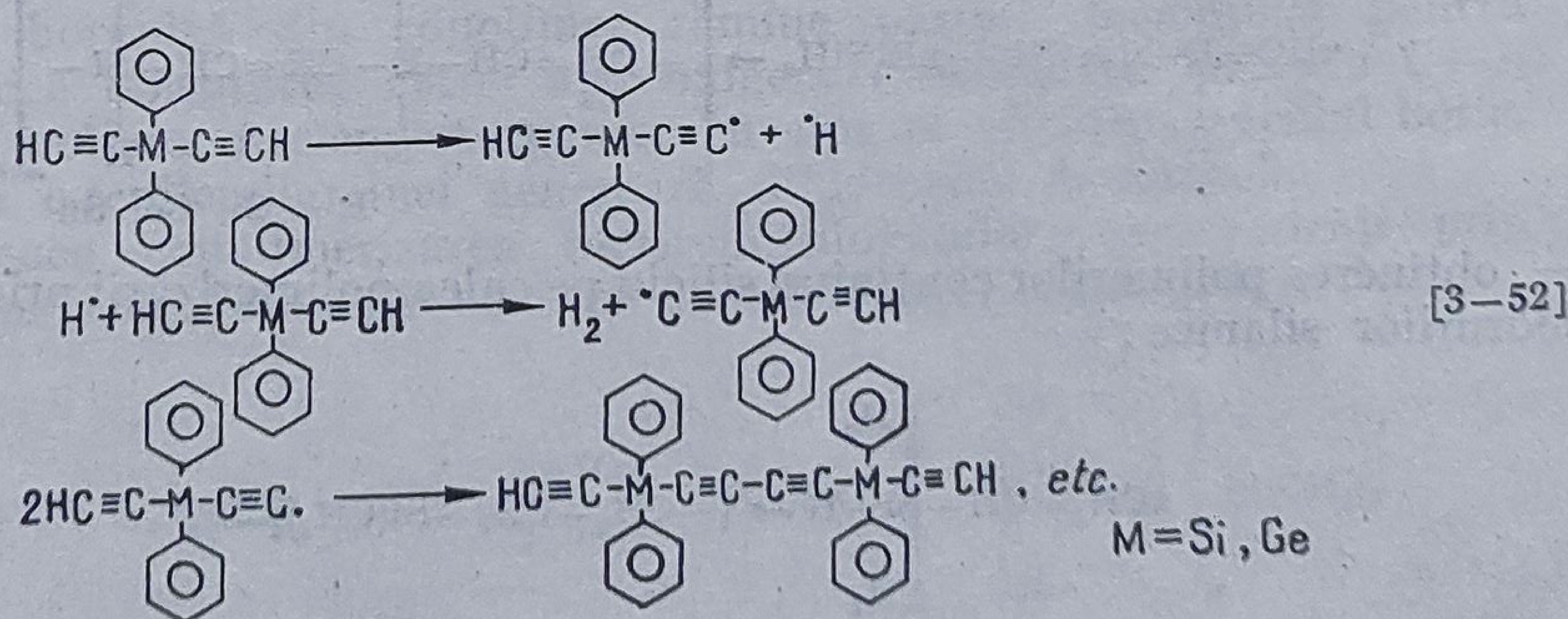
M = Ge, Sn, Pb.

În sfîrşit, reacţia dintre dihidrura de difenilplumb şi derivaţii di, *p*-stirenici ai germaniului, staniului, plumbului se desfăşoară în acelaşi mod generînd lanţuri ce conţin două sau mai multe elemente:



3.8. POLIDEHIDROCONDENSAREA

V. V. Korşak şi colab. [171] au pus la punct o nouă cale de obţinere a polimerilor elementorganici, conţinînd legături chimice triple acetilenice alături de element şi conferind proprietăţi speciale compuşilor astfel obţinuţi. Reacţia este însoţită de degajarea hidrogenului şi decurge la temperaturi de 180—200°C. Lanţul macromolecular are ca unitate structurală $\left[-M-C\equiv C-C\equiv C- \right]_n$ şi rezultă prin următorul mecanism:

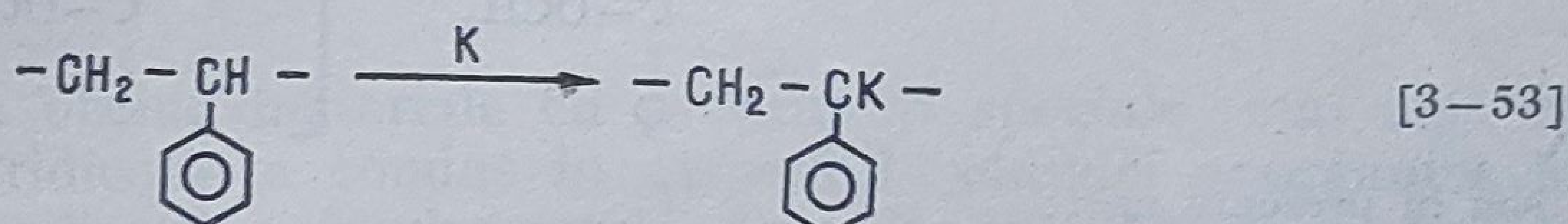


M=Si, Ge

3.9. SUBSTITUȚIA HIDROGENULUI SAU HALOGENILOR DE PE LANȚURI MACROMOLECULARE PREFORMATE

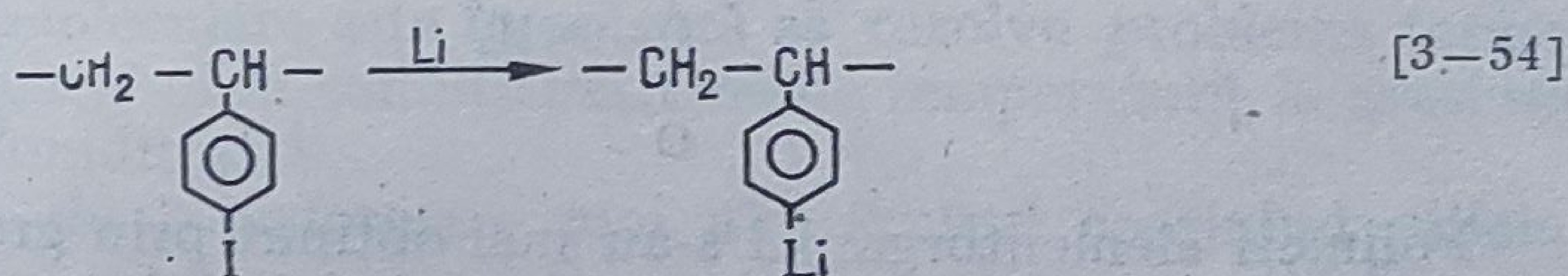
Alături de metodele de sinteză, plecînd de la monomeri, sînt importante și cele ce utilizează compuși macromoleculari carbocatenari, conținînd atomi sau grupe de atomi labile, ce pot fi cu ușurință înlocuite cu elemente.

A. A. Morton și L. D. Taylor prin acțiunea potasiului metalic asupra polistirenului au reușit obținerea poli(α-potasiustirenului) [172]:



[3—53]

Sub acțiunea litiului sau butillitiului asupra poli(*p*-iodstirenului) a rezultat poli(*p*-litiustiren) [173]:

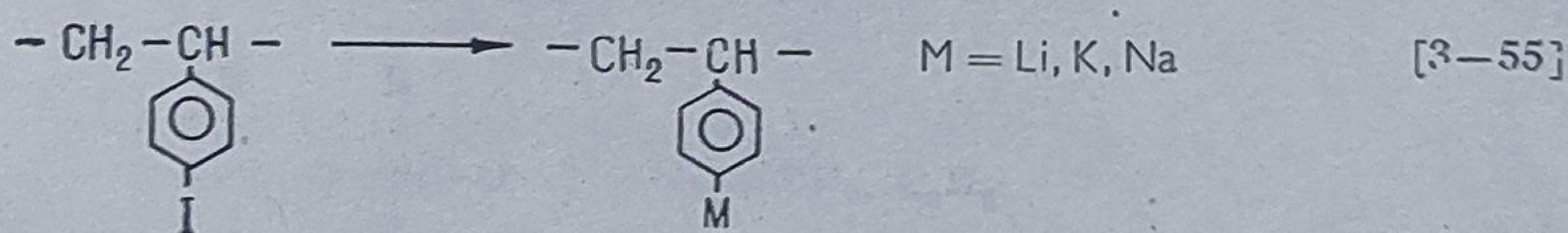


[3—54]

Acțiunea acetatului de mercur asupra polistirenului și polibutadienei conduce la polimeri mercurați [174, 175].

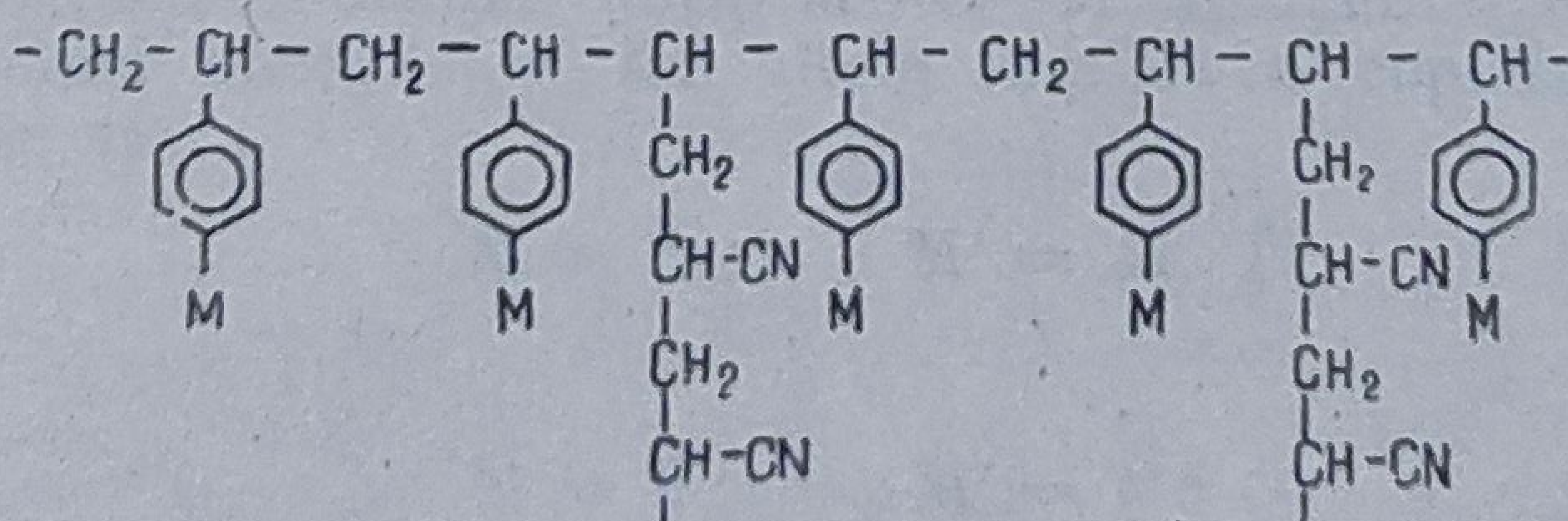
3.10. GREFAREA ȘI BLOCCOPOLIMERIZAREA

A. Zihlka a grefat pe polistiren diferiți monomeri, preparînd intermediar poli(*p*-iodstiren) și poli(*p*M-stiren) (M = Li, K, Na), derivați pe care i-a tratat ulterior cu nitrilacrilic, metacrilic, octaalchilciclosiloxan [176]:



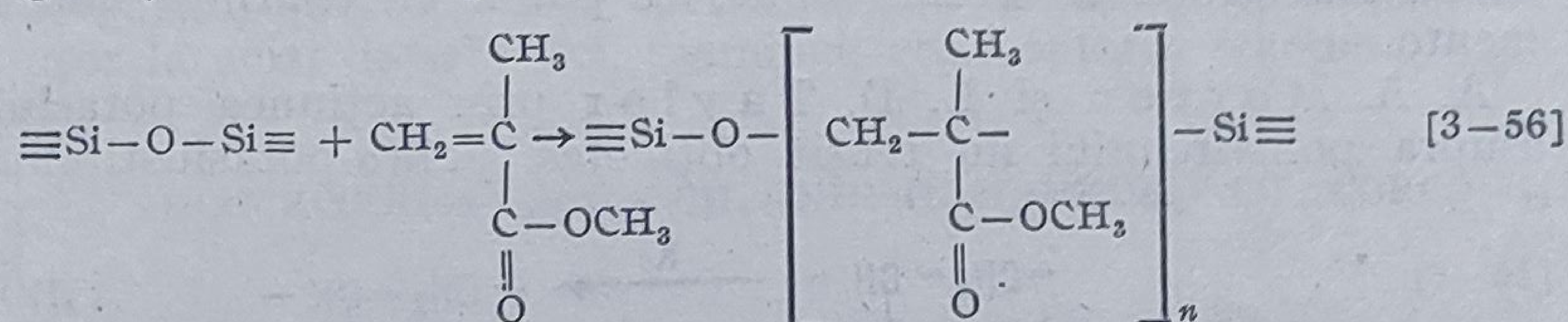
[3—55]

după grefare rezultînd:



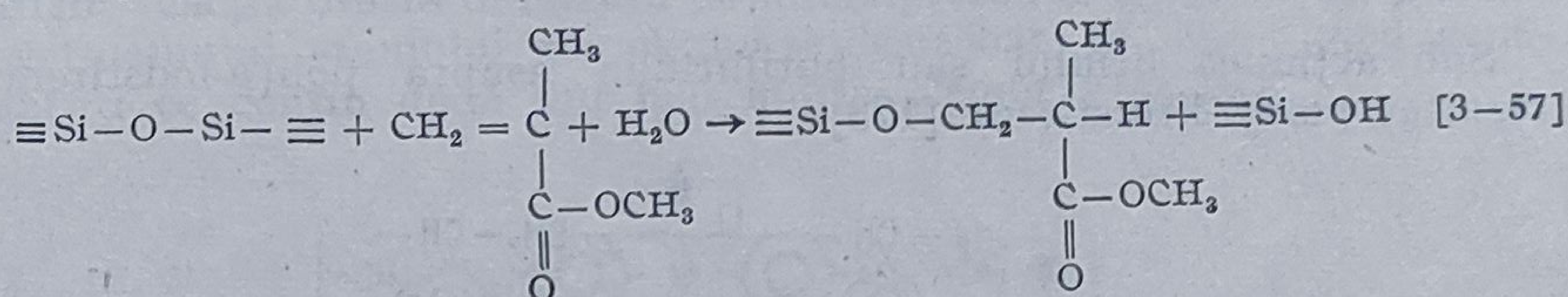
În acelaşi mod tratînd poli(clorura de vinil) cu naftalinidele metalelor alcaline şi utilizînd aceiaşi monomeri, a fost posibilă obţinerea copolimerilor corespunzători grefaţi.

În sfîrşit, un alt drum este acela al grefării polimerilor anorganici cu monomeri vinilici. Astfel nisipul de cuarţ prin prelucrare mecano-chimică în prezenţa metacrilatului de metil se transformă în bloccopolimeri sau copolimeri grefaţi de forma [177]:



[3–56]

sau în prezenţa apei:



[3–57]

Polimeri elementorganici s-au mai obţinut prin grefarea stirenului, 2-metil-5-vinilpiridinei, metacrilatului şi acrilatului de metil pe poli(trifluorcloretenă) [178], a acetatului de vinil pe teflon [179], a stirenului pe poli(clorura de fosfonitril) [180], prin iradierea lor cu radiaţii γ ale Co^{60}.

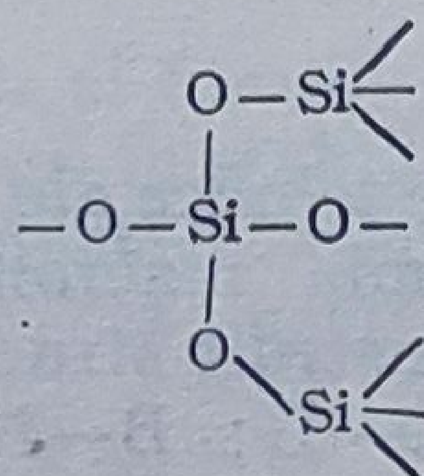
4.

POLIMERI ELEMENTORGANICI PROPRIU-ZIȘI

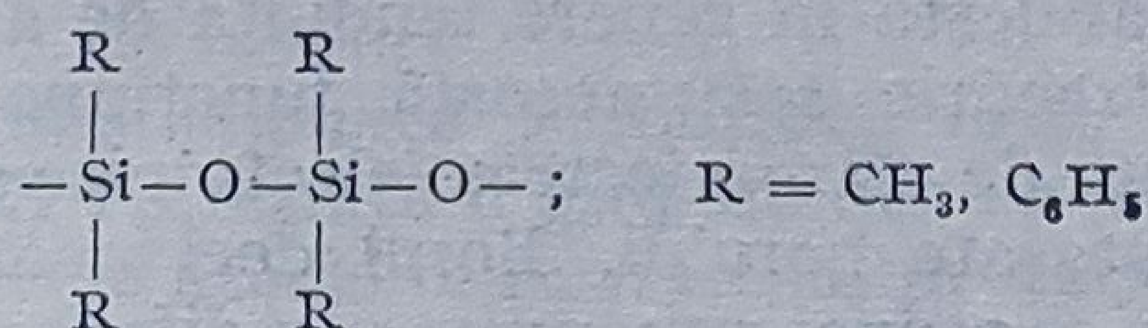
Necesitatea de a obține materiale cu proprietăți speciale, mai ales cu rezistență termică ridicată, a condus în domeniul chimiei anorganice la cercetarea oxizilor, silicaților și substanțelor înrudite lor. Aceste materiale răspund în mare măsură exigențelor amintite, dar sînt lipsite de calitatea importantă a polimerilor organici de a fi ușor de sintetizat.

Treptat s-a ajuns la ideea că existența legăturilor polare de-a lungul acestor lanțuri macromoleculare este în măsură să rezolve problema termostabilității, sinteza decurgînd în condiții extreme de temperatură, la presiune joasă și în absența umidității.

Au servit ca bază de transformare mai ales lanțuri conținînd siliciu, de forma:



iar printr-o modificare convenabilă a funcționalității acestui element s-a reușit întreruperea caracterului anorganic al acestui tip de polimer, conferind combinațiilor obținute calități noi.



Structurile polianhidridice de tip M—O—M, aparținînd silicei sînt caracteristice chimiei anorganice, iar altele implică o copolimerizare de tip M—O—M′ în care:



sau



Reducerea funcţionalităţii siliciului determină schimbări fundamentale în proprietăţile polimerilor de tip M—O—M, iar a fosforului în cei M—O—M', conducînd la materiale cerute şi aplicabile în practică.

Succesul rapid al polimerilor siliciului şi creşterea interesului pentru materiale plastice termorezistente în domeniul construcţiei rachetelor şi avioanelor de mare viteză au încurajat cercetările şi în alte domenii analoage ale chimiei anorganice. Borul s-a bucurat de un mare interes în rîndurile cercetătorilor în momentul în care a fost folosit (sub formă de hidruri) drept component în combustibilul rachetelor. În S.U.A. cercetările în acest compartiment au luat un deosebit avînt, făcîndu-se eforturi deosebite în aprofundarea chimiei fundamentale a derivaţilor organoborici puţin cunoscută pînă în prezent. În Uniunea Sovietică, excluzînd siliconii, cel mai mare efort se face tot în domeniul polimerilor borului mai ales în legătură cu folosirea lor ca materiale plastice şi cauciucuri anorganice.

În cele ce urmează se va încerca prezentarea sistematică şi succintă a acestor interesanţi polimeri, respectînd principiul de ordonare exprimat în tabela 21.

4.1. POLIMERII BORULUI ŞI ALUMINIULUI

4.1.1. Polimerii borului

O dată cunoscute proprietăţile tehnice ale compuşilor cu masă moleculară ridicată pe bază de bor, chimia macromoleculară a acestui element a luat un deosebit avînt. S-au construit structuri polimere pe cîteva schelete fundamentale, de forma: B—O—B; B—N—B; B—C—C—B; B—O—M în care M=P, Ti, Al, Si.

Borul este un atom cu dimensiuni mici, avînd starea normală de valenţă 3, în care electronii de pe orbita exterioară se angajează în legături covalente de tip sp^2, într-o formă plană.

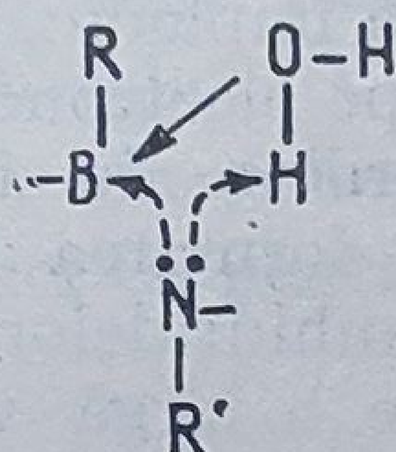
Compuşii borului manifestă în genere tendinţa de a accepta un electron formînd un sistem tetraedric sp^3, această funcţiune electronoacceptoare putînd fi mult diminuată de către efectele electronice şi sterice determinate de diferitele grupări ataşate borului. Borul deci poate fi tetrafuncţional, însă funcţionalitatea sa se reduce prin unirea cu diferite grupe nefuncţionale.

O trăsătură specifică, importantă a borului este secţiunea transversală mare a B^{10}, care există într-o proporţie de 20% în borul obişnuit şi care conferă polimerilor ce conţin acest element stabilitate la acţiunea neutronilor.

Compuşii macromoleculari ce conţin bor tricoordinat cu atomi vecini de N, O, S, prezintă perechi electronice libere şi sînt aproape fără excepţie uşor hidrolizabili, chiar în condiţiile expunerii lor la umiditatea atmosferică; sînt insolubili în solvenţi organici, iar încercările de a conferi structurilor

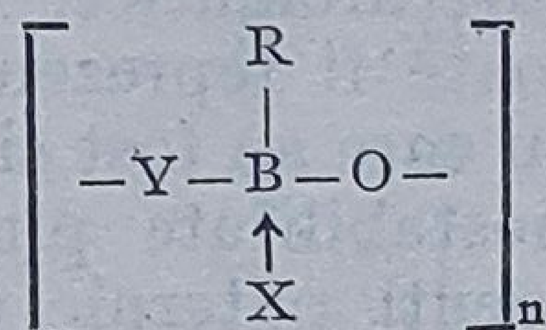
B—N, flexibilitate, elasticitate şi capacitate de prelucrare pe această bază au rămas fără rezultat, datorită incapacităţii lor de a genera catene liniare lungi. În toate cazurile asemenea lanţuri se rup, închizînd cicluri de 6 termeni, generînd derivaţi de borazină, prezentînd probabil stabilitate crescută în raport cu catenele liniare.

S-a încercat stabilirea corelaţiei dintre capacitatea de hidroliză a acestor polimeri şi densitatea lor electronică, în condiţiile fixării selective, favorabile a diferitelor grupări la atomul de bor sau de azot. W. Gerrard [181] presupune o stare de tranziţie exprimînd această corelaţie:



În genere *acizii bor-azot* sînt mai uşor hidrolizabili ca cei ciclici, prezentînd deosebită importanţă şi natura grupei fixate la bor sau azot. Astfel în timp ce N-trifenil-B-trimetilborazina este neafectată într-un proces de refluxare cu apă fiartă, N-trimetil-B-trifenilborazina se hidrolizează în proporţie de 90%. O scădere a caracterului *nucleofil* al azotului şi o creştere al celui *electrofil* al borului, pare să favorizeze stabilitatea la hidroliză a acestor compuşi.

Ocuparea orbitalilor *p*-vacanţi ai borului prin formarea compuşilor B-tetracoordinaţi conduce de multe ori la stabilizarea lor faţă de acţiuni hidrolitice. Formarea unui octet complet de electroni la bor asigurînd apariţia unei legături donor-acceptor a fost ncercată la obţinerea unor *polimeri stabili hidrolitic* de forma:



Se introduce o grupă organică Y, bifuncţională, capabilă să reunească elementele B—C—, X-reprezintă o grupare donoare, coordinată la B, îndeplinind rolul de a preveni atacul din partea altor agenţi, sau pentru a evita reticularea, dar fără a stingheri polimerizarea. Desigur nici aceasta nu este o metodă generală de obţinere a polimerilor stabili la hidroliză [13].

Un dezavantaj al polimerilor bor-azot este acela că polimerizarea se iniţiază pe cale termică. Policondensarea — în genere întovărăşită de degajări de hidrogen — poate produce final compuşi cu stabilitate hidrolitică ridicată, dar în condiţii puţin potrivite pentru obţinerea industrială.

Astfel un polimer amorf, insolubil, stabil la hidroliză rezultă prin încălzirea la 150 °C şi 3000 atm. a dimerului dimetilaminoboranului $[(CN_3)_2NBH_2]_2$ care însă nu este termodinamic stabil la temperatura camerei.

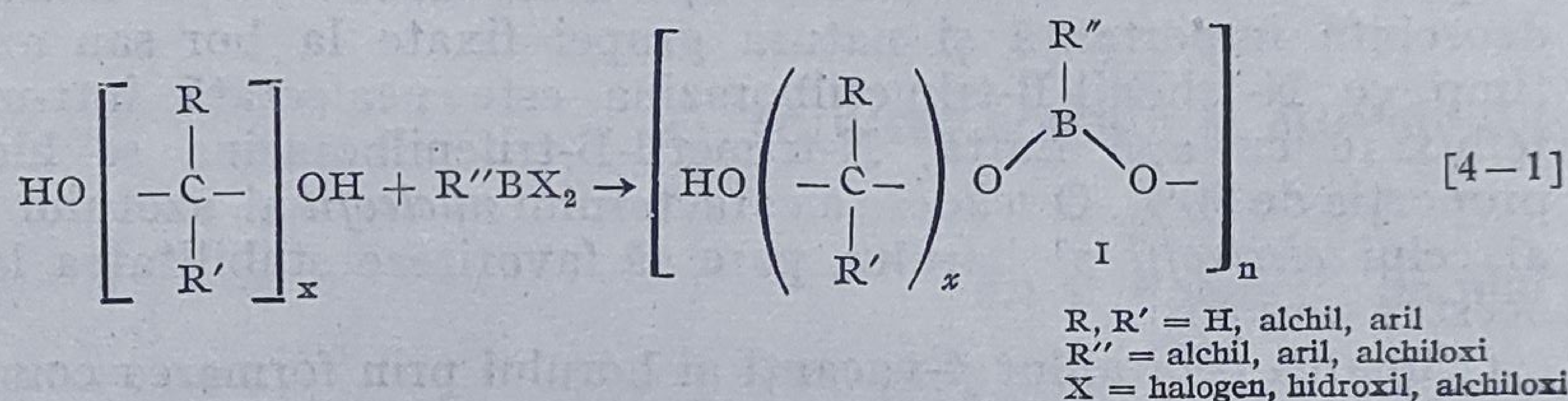
Acestea fiind caracteristicile generale ale polimerilor conținînd în lanț două elemente (B—O, B—N, B—P, B—Sb, B—S, etc) se va trece la unele exemplificări pentru fiecare tip din care va rezulta forma concretă de rezolvare a dificultăților ce apar și perspectivele polimerilor obținuți

4.1.1.1. Polimeri cu legături B–O–B și mixte

Sinteza acestui tip de compuși implică unele exigențe determinate de capacitatea lor avansată de hidroliză, deja discutată. Astfel se procedează de obicei la introducerea substituenților, legați fie de atomul de bor fie de cel de oxigen, capabil să producă împiedicări sterice ; se urmărește realizarea legăturilor coordinative cu grupe electronodonoare cum ar fi cea aminică sau carbonilică, se efectuează procese de ciclizare sau aromatizare, obligînd legătura B—O să participe la formarea lor.

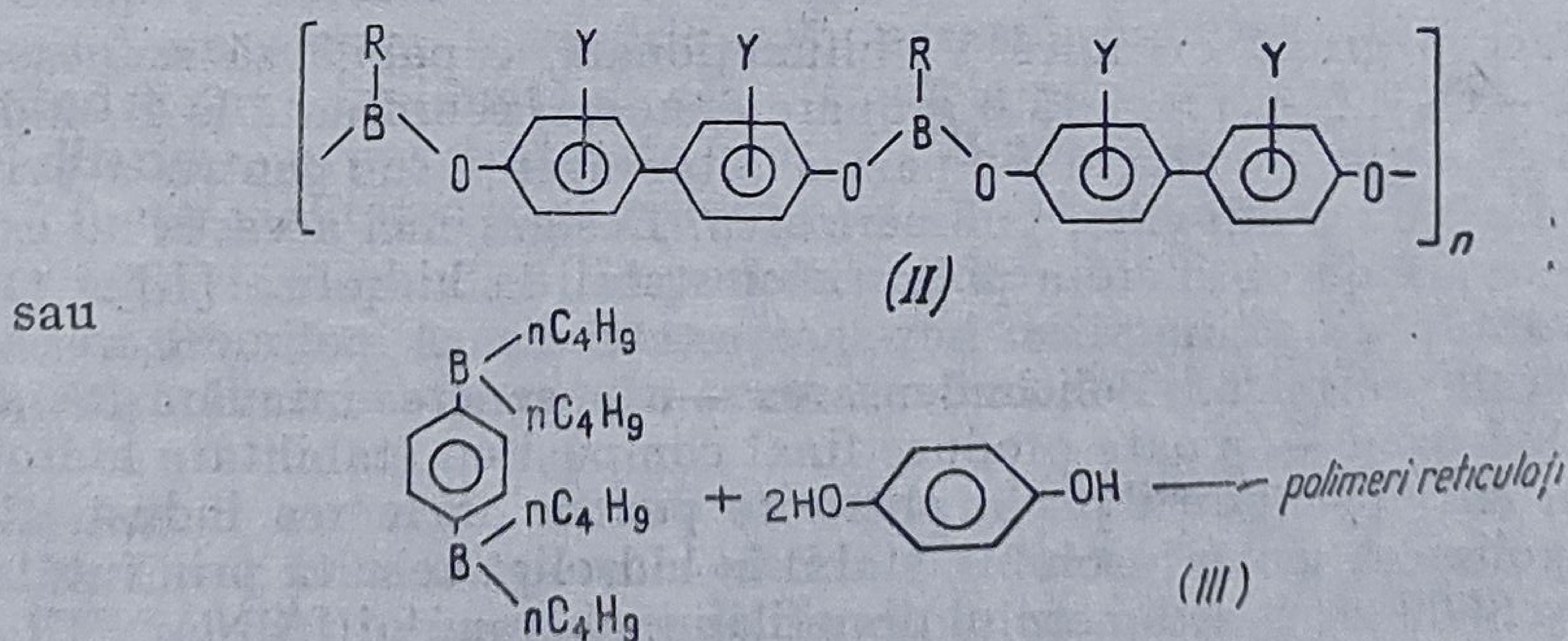
Metodele de sinteză ale polianhidridelor și poliesterilor acidului boric și a derivaților substituiți sînt de o largă varietate.

Exprimînd într-o formă cu totul generală o astfel de reacție, rezultă în funcție de natura radicalilor R, R′ sau X o multitudine de structuri [55]:



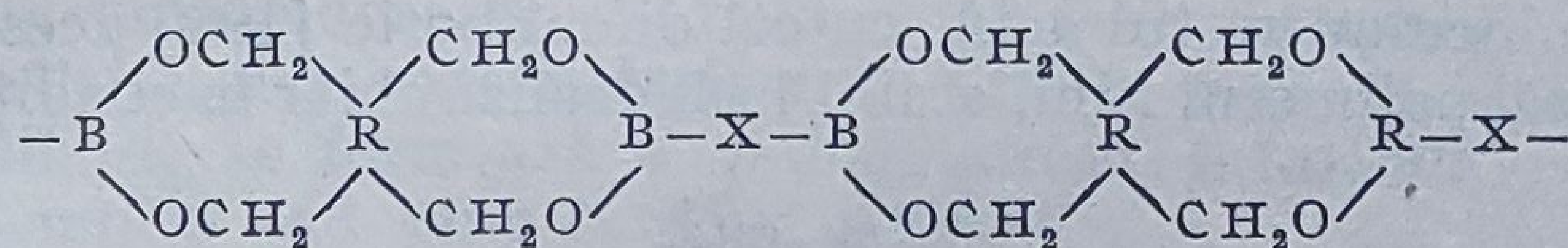
R, R′ = H, alchil, aril
R″ = alchil, aril, alchiloxi
X = halogen, hidroxil, alchiloxi

Trihalogenurile de bor, acidul boric sau bioxidul său pot favoriza obținerea polimerilor reticulați, fapt ce impune conducerea controlată a sintezei. Utilizînd parteneri de reacție, caracterizați printr-un număr de grupe hidroxilice depășind 2 și resturi aromatice, este posibilă obținerea unor polimeri a căror structură poate fi reprezentată ca în *(II)* sau *(III)*, și care răspund scopului pentru care au fost sintetizați cu destulă exigență. Acești polimeri prezintă termostabilitate pînă la 500—600 °C, unii sînt insolubili, alții solubili în solvenți puternic polari :

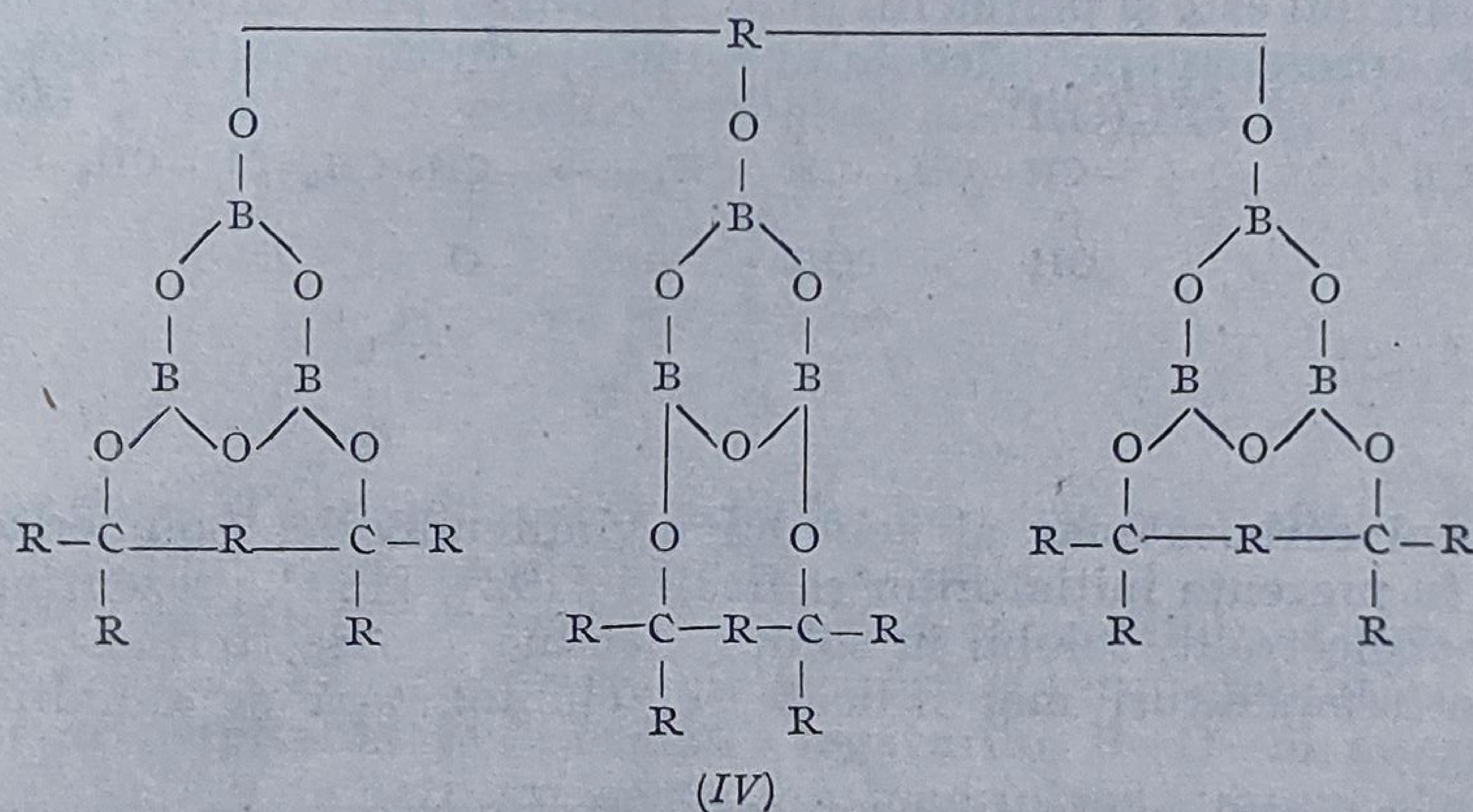


Răşinile pe bază de bor, utilizate ca agenţi de încleiere se sintetizează de obicei prin acţiunea aldehidei formice asupra boraţilor arilciclici şi sînt importante în confecţionarea obiectelor neinflamabile [60].

În genere poliesterii acidului boric sau ai acizilor borici substituiţi cu di- sau polioli sînt cunoscuţi relativ bine. Ei rezultă uşor fie prin esterificarea acizilor liberi sau transesterificarea esterilor lor. S-a obţinut astfel poli (borilformalul) [182], poli(etilenglicolboratul) [183]. Toate aceste produse s-au dovedit termostabile, dar fuzibile la temperaturi moderate, uneori sensibile la hidroliză. Dintre compuşii stabili sub acest ultim aspect se pot menţiona cei rezultînd din metaboraţi organici şi polioli ce generează structuri de forma *(IV)* [186]; sau poliesteri rezultaţi din reacţia acizilor dicarbonici alifatici sau aromatici cu pentaeritrita şi tetrametilolciclopentanul [187];

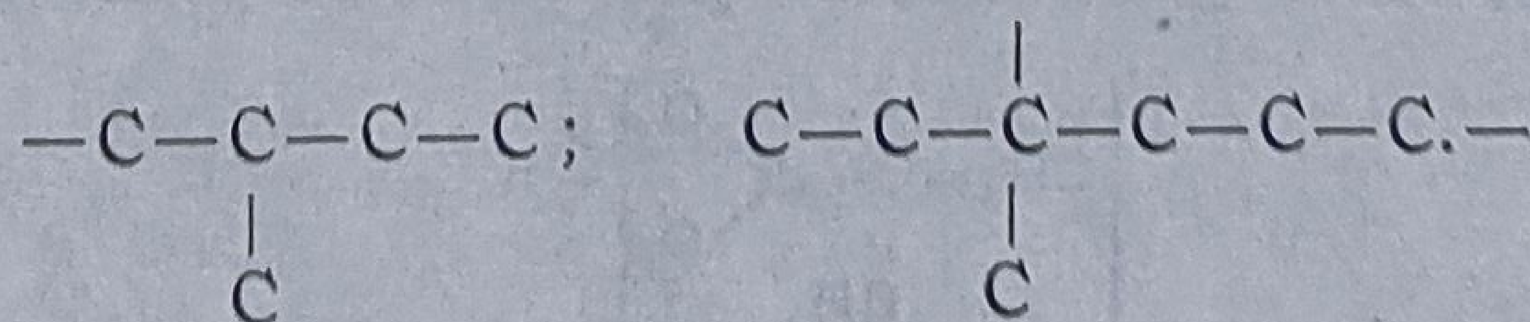


Cînd X este C_6H_4 poliesterii sînt infuzibili şi stabili la încălzire, iar cînd X e $(CH_2)_n$ produşii macromoleculari au puncte de topire mai coborîte fiind capabili să dea fibre.

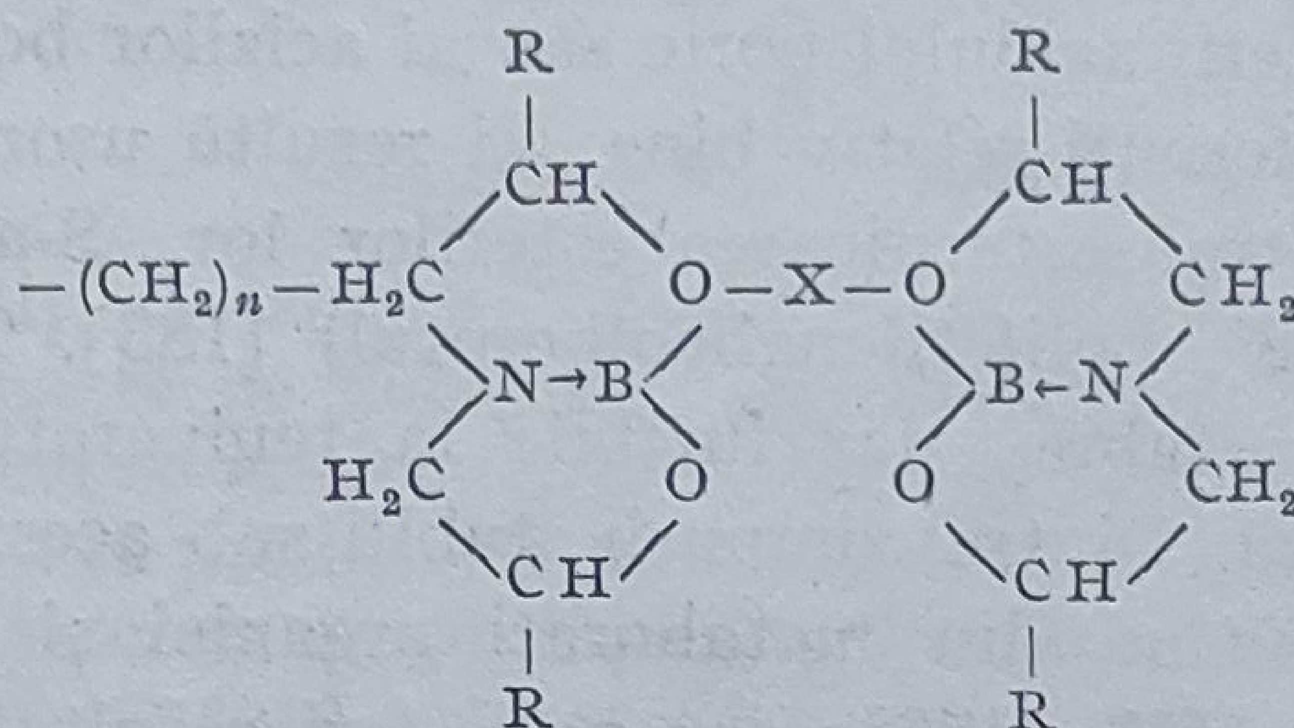


(IV)

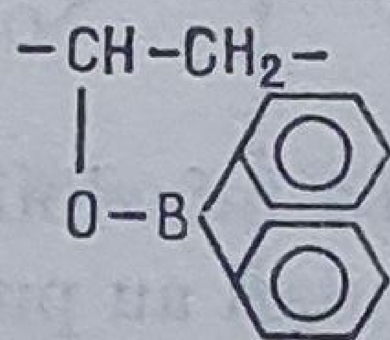
R—reprezintă o varietate de schelete hidrocarbonate de tipul:



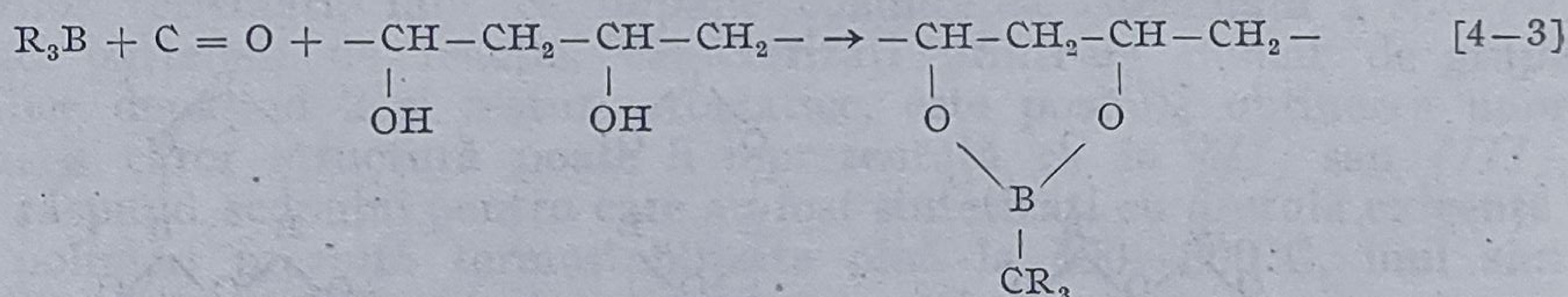
În cazul folosirii ca polioli a poli(metilendiaminelor) tetrakisoxietilate rezultă poliesteri caracterizați prin coordinarea intramoleculară a atomilor de bor și azot, asigurînd o deosebită rezistență la acțiunea apei [188]:



Se cunosc o serie de polimeri carbocatenari, care conțin legătura B—O în catena laterală. Dintre aceștia proprietăți bune de termostabilitate și stabilitate la hidroliză, prezintă esterul boric al poli(alcoolului vinilic) [189]; sau înlocuind restul acid cu cel difenilboric [190] aceste proprietăți se accentuează, polimerul fiind stabil la hidroliză chiar în condiții de fierbere:

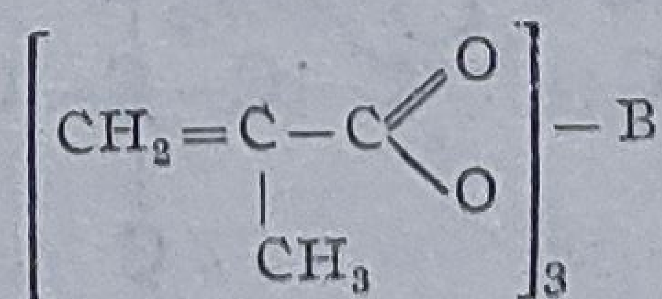


Nehidrolizabil este și polimerul filabil rezultînd prin carboxilarea trialchilborului în prezența poli(alcoolului vinilic) după reacția [19]:



Polimerul carbocatenar al acidului *o*-vinilfenilboric, polimerizează prin încălzire în prezența inițiatorilor radicalici [192], [193], prezentînd proprietăți de polielectrolit, solubil în soluții alcaline apoase, termostabil pînă la 300 °C; la temperaturi mai ridicate, el elimină apă și anhidridă borică [194, 195].

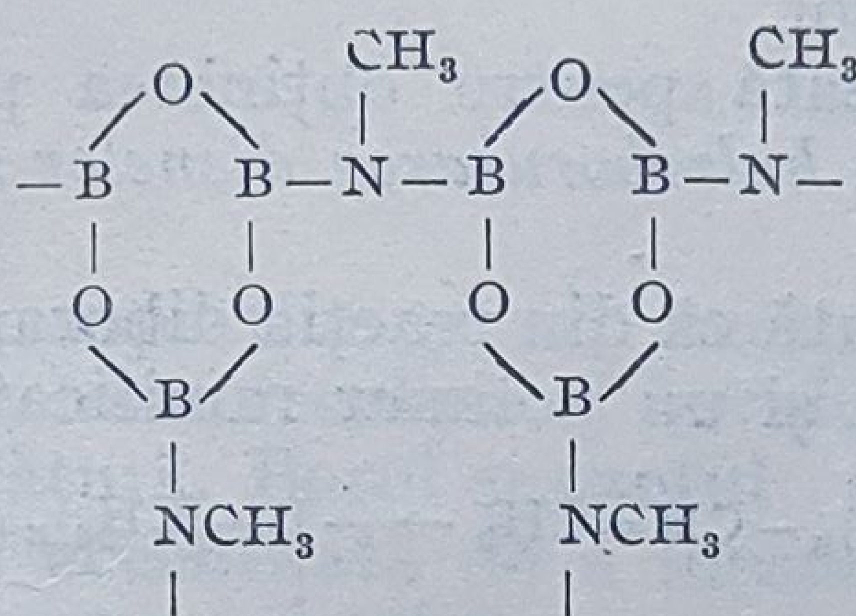
În genere borul poate fi încorporat într-un monomer convențional de polimerizare, în care se leagă fie direct de carbon, fie de un atom de oxigen. Astfel produsul de reacție al unei trihalogenuri de bor (BCl_3 sau BBr_3) cu metacrilatul de sodiu generează un produs ce se poate reprezenta prin:



În prezența peroxidului de benzoil, el polimerizează termic formînd o rășină termoreactivă caracterizată prin proprietăți de întărire superioare, neinflamabilă și cu calități termoizolante [196].

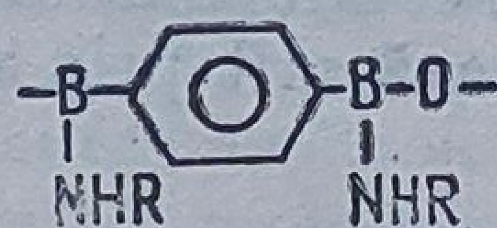
S-au polimerizat de asemenea monomeri ca 2-*vinil*, 4,4,6-*trimetil*-1,3,2-*dioxiboran*, 2 *butoxi*, 4,4,6 *trimetil*, 1,3,2 *dioxiboran*, monomeri ce sînt stabili la hidroliză, oxidare și prezintă capacitate de polimerizare [55].

Alți polimeri în care borul participă la formarea ciclurilor sînt *poliboraxolii*, ciclurile fiind reunite prin grupări imidice:

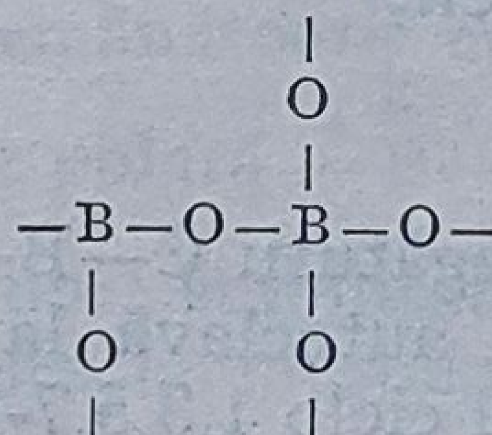


ce rezultă prin policondensarea B-tri(metilamino) boraxolului. Polimerul e stabil la încălzire, dar ușor hidrolizabil [197]. Prin încălzirea acidului fenilen 1,4 diboric se formează o polianhidridă infuzibilă, termostabilă pînă la 350°, iar în vid pînă la 450° [198].

Condensarea esterului tetrabutilic al acidului 1,4 fenilendiboric cu amine și diamine conduce la *poli*(*aminoanhidride*) [199]:

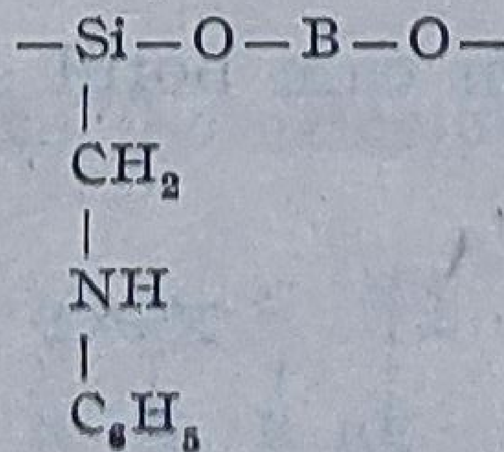


O polianhidridă mixtă a acidului boric și fosforic suportînd temperaturi pînă la 1000°C rezultă din piroliza complexului $(RO)_3PO \cdot BCl_3$ [200]:



Analog se obțin și polianhidridele acidului boric cu cel fosfinic, termostabile și hidrolizabile doar cu alcalii diluate [201].

Acizii borici substituiți, servesc de asemenea la modificarea cauciucurilor siloxanice, avînd ca efect ridicarea elasticității și termostabilității. Pentru a preveni susceptibitatea la hidroliză a legăturilor B—O—Si, acești elastomeri se tratează cu radiații ionizante sau li se introduc grupe sau catene laterale polare de exemplu de tip fenilaminometilic [202—208];

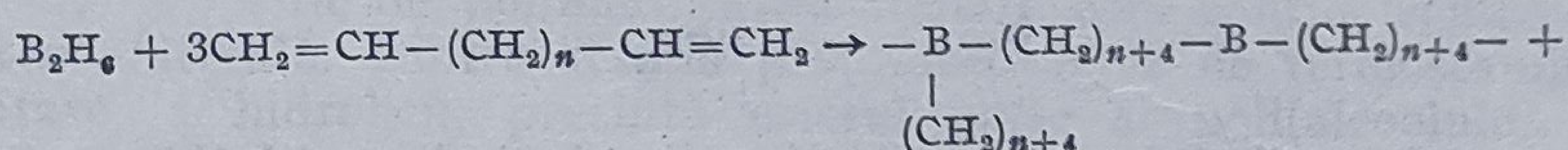


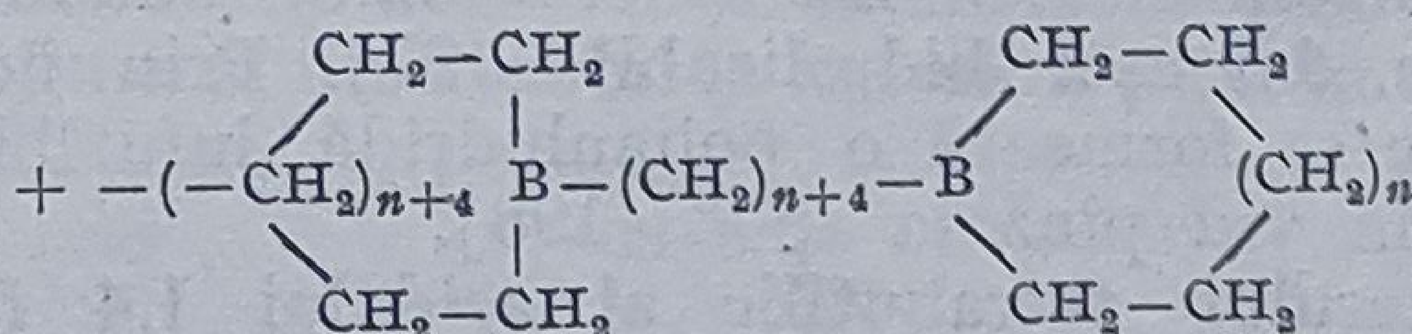
4.1.1.2. Polimeri cu legături C–B–C

Aceşti polimeri nu şi-au găsit deosebite utilizări practice, întrucît legătura C—B—C, prezentă în combinaţii alifatice se oxidează uşor în aer, mai ales dacă atomul de bor se uneşte cu toate cele 3 valenţe de carbon ; în combinaţii aromatice ea este stabilă faţă de oxigen, dar la temperaturi mai ridicate ~100 °C se hidrolizează uşor.

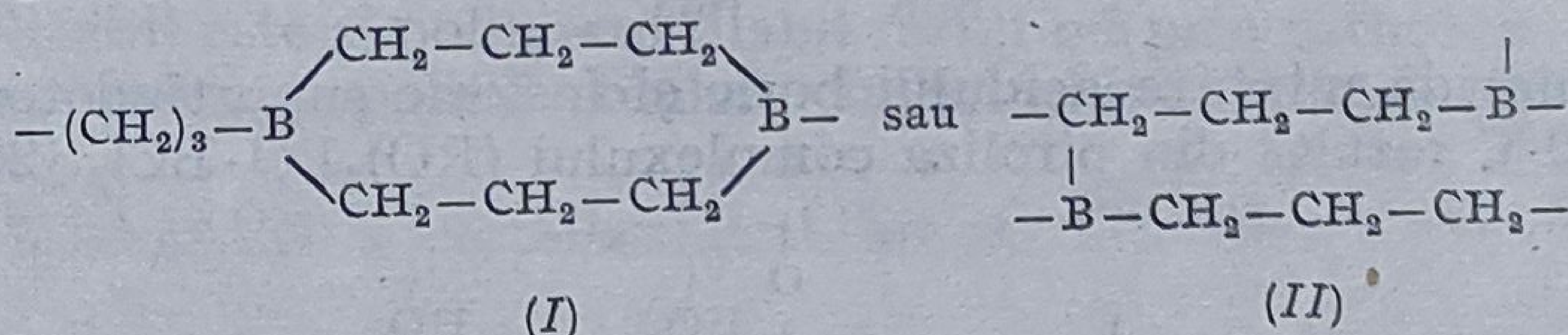
O reacţie frecvent utilizată pentru obţinerea polimerilor caracterizaţi prin legătura C—B—C este *hidroborurarea dienelor* sau altor compuşi nesaturaţi.

H. C. Brown [209] arată că din reacţia diboranului cu dienele alături de monomeri ciclici rezultă şi un polimer ramificat, de forma :

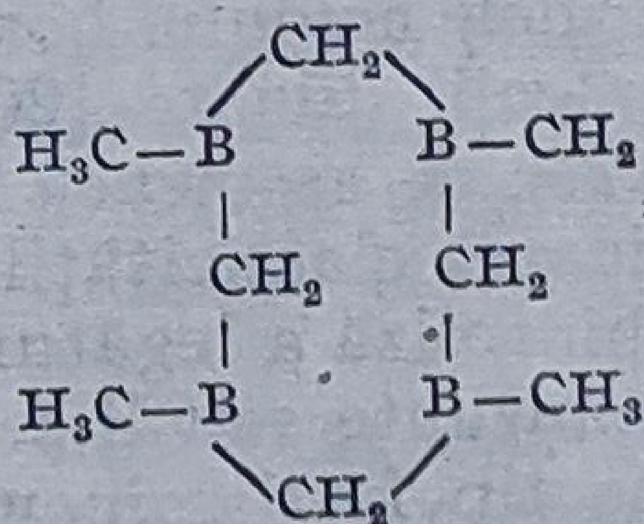




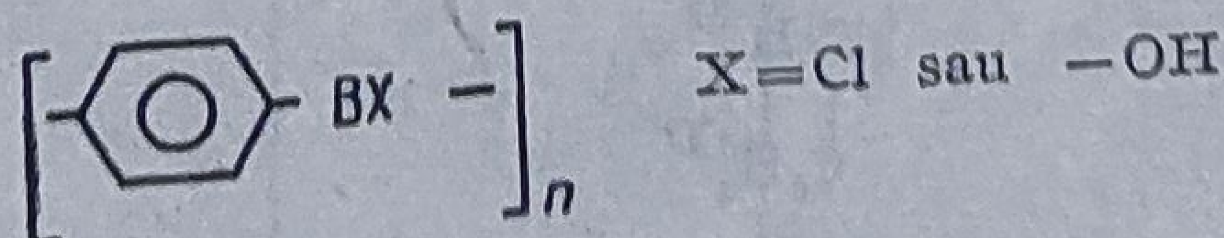
Hidroborurarea trialilborului conduce la un produs macromolecular solid, a cărui structură se caracterizează atît prin unităţi ciclice *(I)*, cît şi alifatice *(II)* [210] :



O altă metodă de sinteză a legăturii C—B—C este *piroliza combinaţiilor boroorganice*. Prin încălzirea în autoclavă la 400—600° a trimetilborului împreună cu metan şi tetrametil ciclo 1,3,5,7-borooctan rezultă :



Materiale termic rezistente, în care borul se leagă de nuclee aromatice de tipul

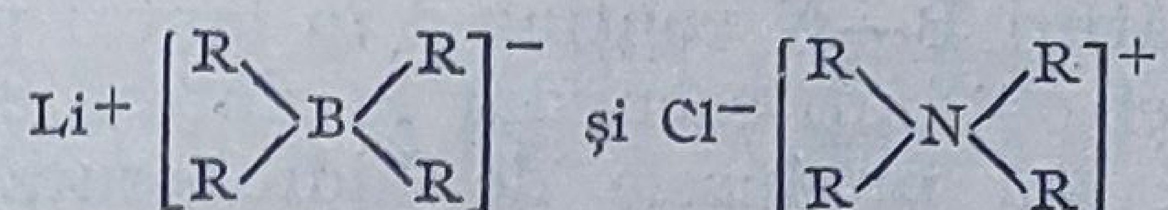


se formează prin piroliza clorurii de difenilbor în prezența triclorurii de aluminiu sau din reacția esterilor acizilor ortoborici cu bromura de *p*-fenilendimagneziu.

În asemenea compuși formarea legăturilor C—B—C se realizează fie printr-o reacție internă de tip Friedel-Crafts, fie prin interacțiunea unui compus Grignard bifuncțional cu o halogenură de bor [55].

4.1.1.3. Polimeri cu legături B–N–B

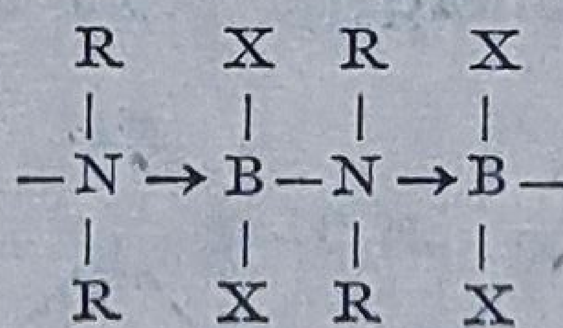
Direcția cea mai de perspectivă și din acest motiv cea mai abordată din chimia compușilor macromoleculari ai borului este sinteza polimerilor conținînd acest tip de legătură. Borul și azotul sînt două elemente caracterizate printr-o tendință accentuată de a forma combinații ionice și sînt izoelectronice unul în raport cu celălalt:



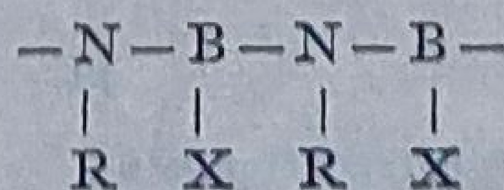
Se apreciază [211] că întreaga chimie a complecșilor bazați pe combinațiile elementorganice ale borului (și în oarecare măsură și ale aluminiului) se întemeiază pe completarea lacunei electronice a acestui element cu perechea de electroni liberi, aparținînd moleculei donoare.

Aceste două elemente, găsindu-se în sistemul periodic de o parte și alta a atomului de carbon, ar fi de așteptat să formeze cicluri și catene liniare lungi de stabilitate asemănătoare carbonului. Dar spre deosebire de legătura C—C, cea B—N este polară $>\overset{-}{B}-\overset{+}{N}<$, ceea ce conferă combinațiilor ce-o conțin proprietăți noi: stabilitate termică ridicată și sensibilitate la acțiuni chimice (mai ales la hidroliză).

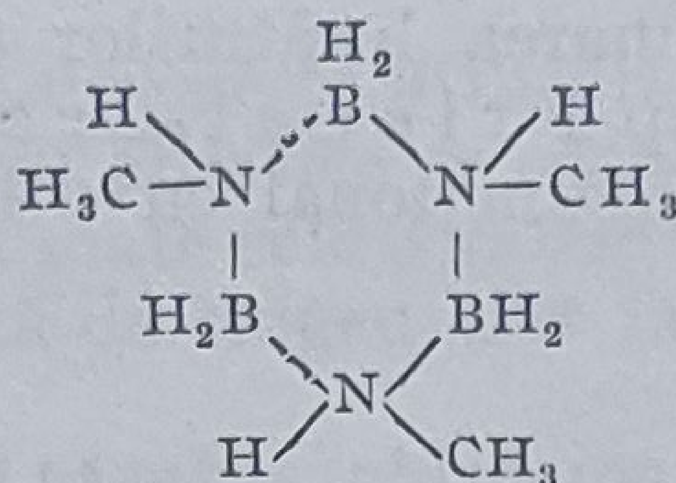
Catenele macromoleculare ale acestor polimeri se constituie fie prin tetracoordinare ca în aminoborani (borazeni):



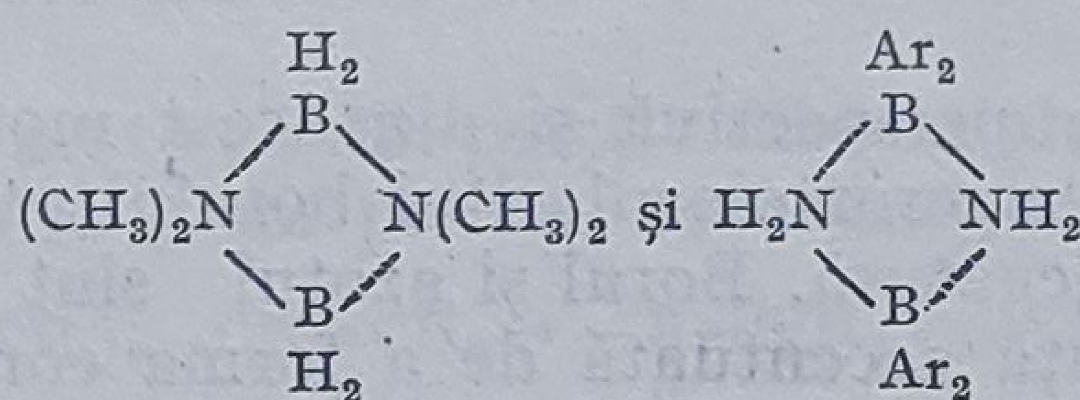
fie prin tricoordinare ca în cazul borazinelor:



Din prima categorie face parte aminoboranul $-NH_2-BH_2-$ puţin stabil termic şi chimic. Dintre derivaţii săi substituiţi se cunosc doar trimeri ciclici monomeri sau dimeri de forma:



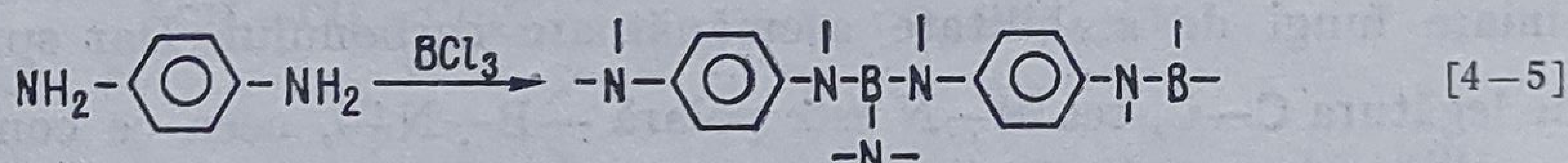
dimeri:



sau monomeri $R_2N \leftrightarrows BR_2'$. Din această clasă de combinaţii fac de asemenea parte polimerii cu legături B—N conţinînd în lanţul principal şi atomi de carbon, de exemplu cei obţinuţi secundar la sinteza etilaminodiboranului-polietileniminoboranul sau produsele de hidroborurare ale acetidinei şi N, N-dimetilalilaminei.

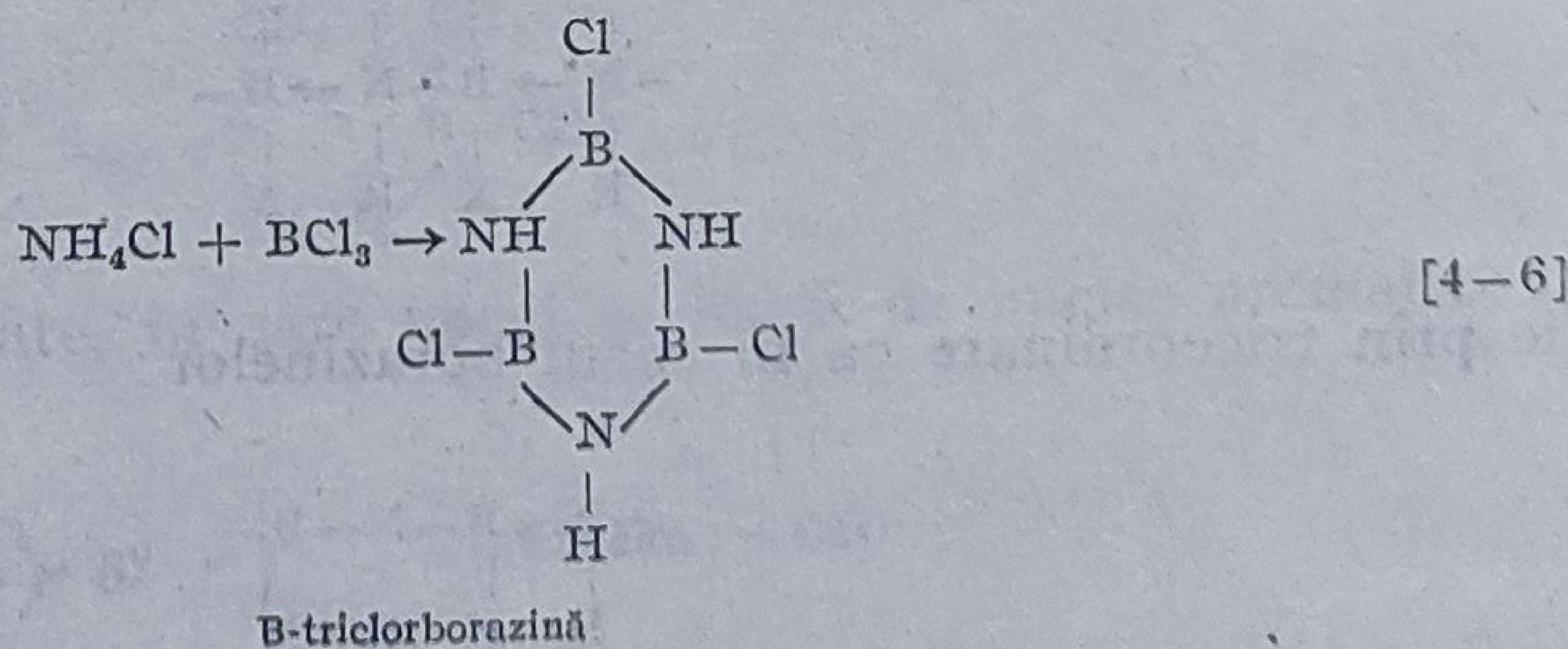
Posibilitatea obţinerii poliborazinelor tricoordinate este de asemenea limitată datorită tendinţei lor accentuate spre ciclizare. Borazina însăşi se cunoaşte ca ciclu din 3 termeni $(BHNH)_3$, sub denumirea de *borazol.*

Trihalogenurile de bor prin reacţie cu *p*- sau *m*-fenilendiamina conduc la un produs insolubil şi infuzibil (caracterizat prin densitate mică şi capacitate pronunţată de hidroliză) de forma:



[4—5]

Prin înlocuirea triclorurii de bor cu diclorura de fenilbor se constată o îmbunătăţire sensibilă a proprietăţilor acestui polimer. Aşa cum s-a văzut deja, sistemele formate din amine şi bor, capabile să conducă prin policondensare la compuşi macromoleculari, manifestă în acelaşi timp şi tendinţă accentuată de a da cicluri trimere pe bază de B—N:

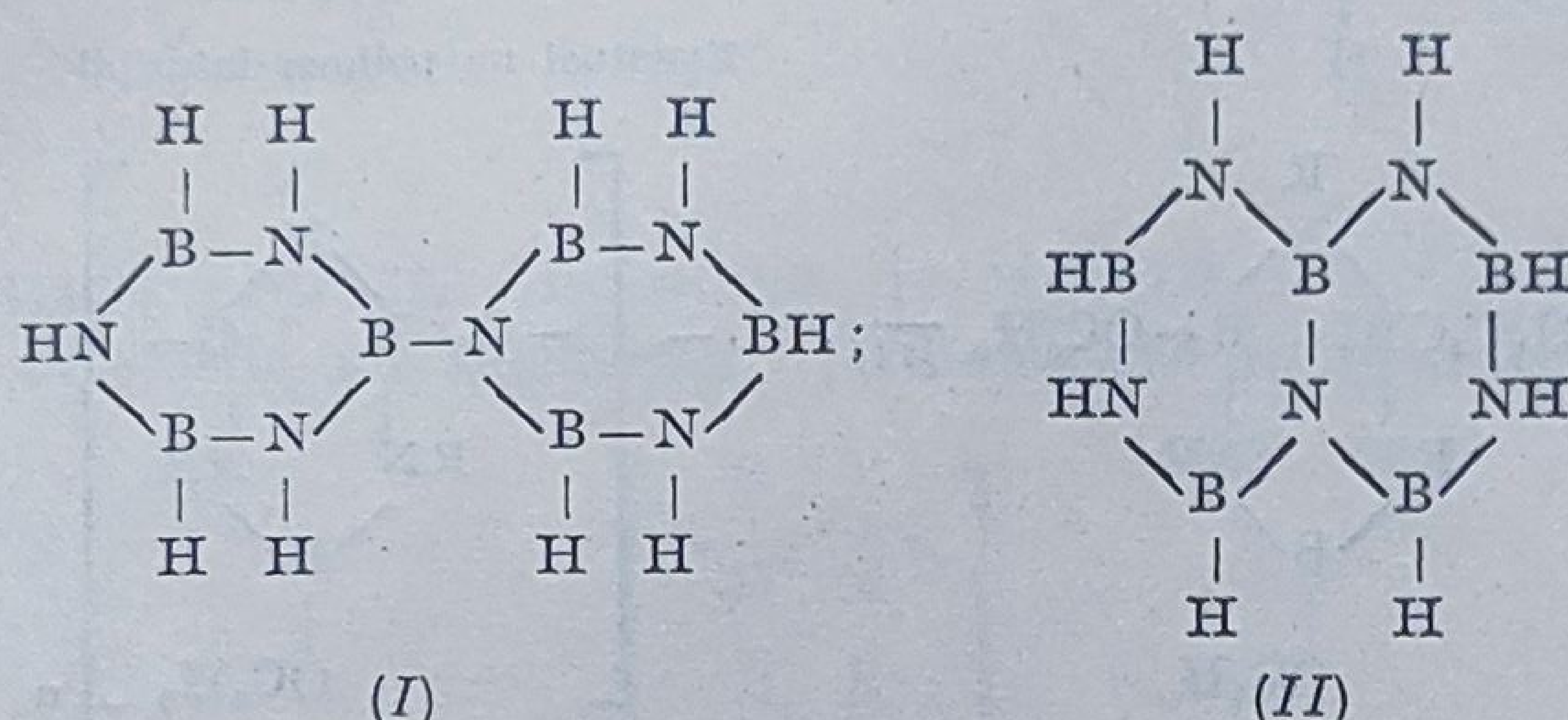


[4—6]

B-triclorborazină

O considerabilă atenție se acordă nu numai factorilor ce conduc la anularea efectului de formare a compușilor ciclici, dar și celor ce favorizează reunirea lor. B-triclorborazina se caracterizează prin funcționalitate 6, care în condițiile înlocuirii clorurii de amoniu cu amine alifatice sau aromatice se poate reduce la 3.

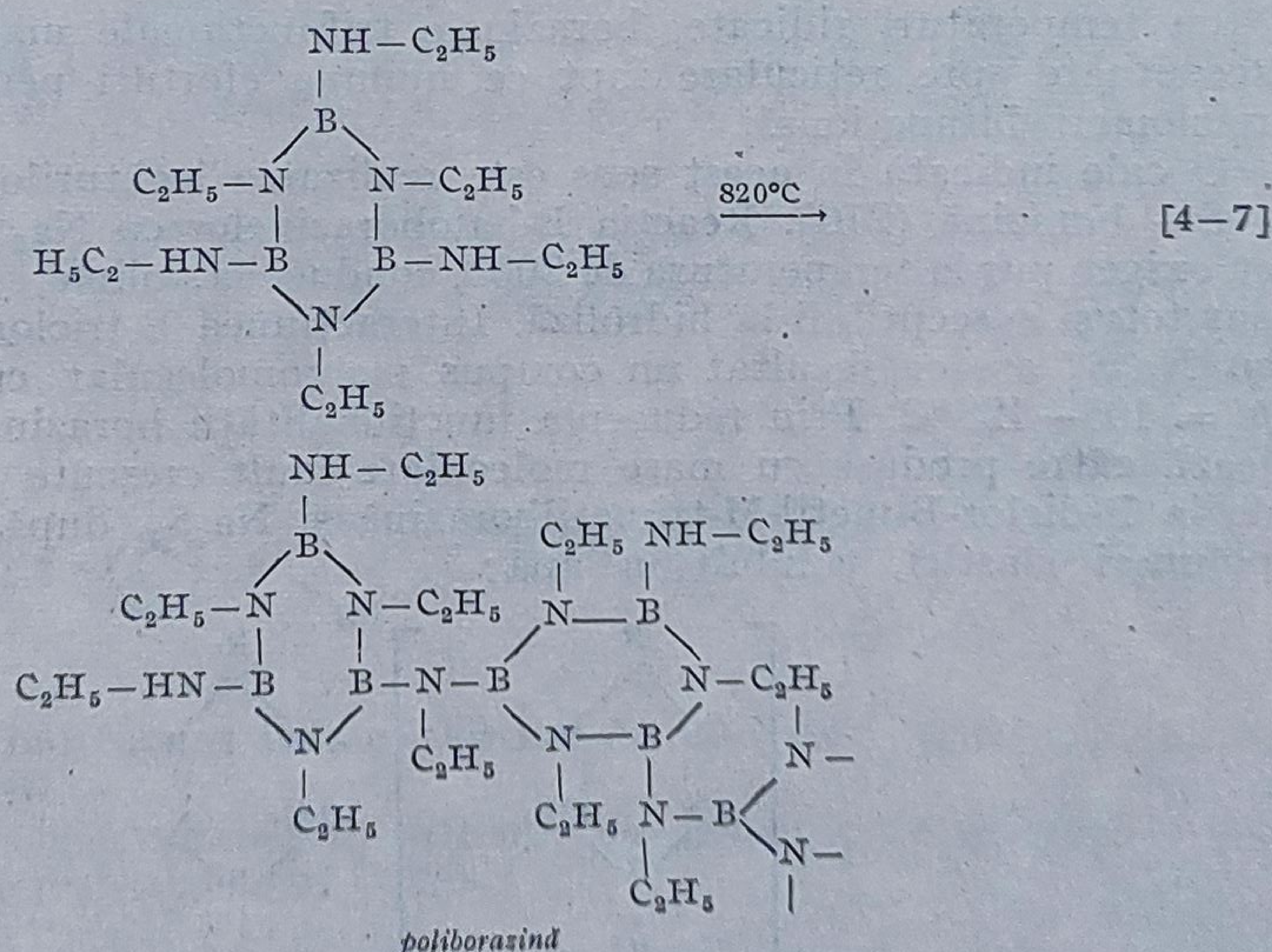
Piroliza borazinei la temperatura de 380 °C a condus la formarea unor dimeri de natura biborazinilului *(I)* și naftalenborazonului *(II)* [212], reacție ce se petrece cu degajare de hidrogen.

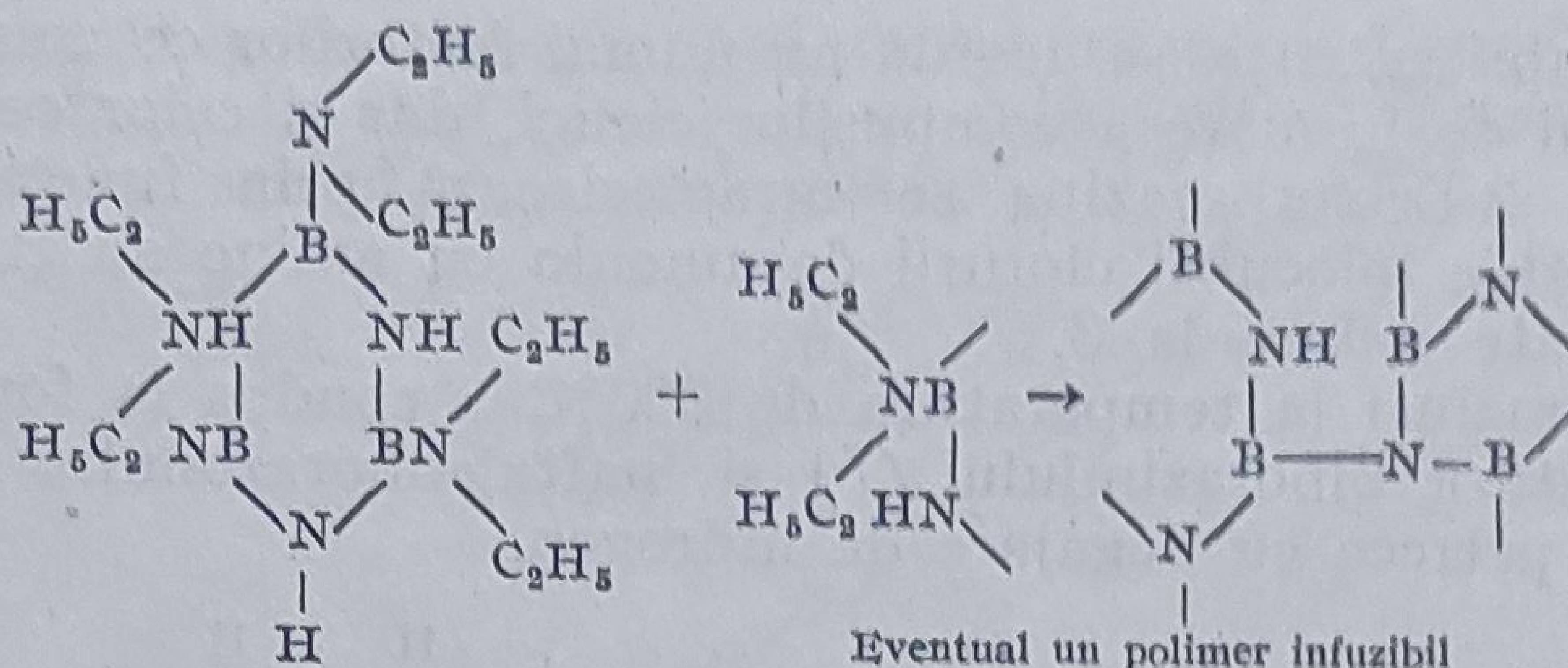


S-au observat de asemenea structuri triciclice, compuși nevolatili, care la temperaturi de 475 °C tind să treacă în *azotură de bor*.

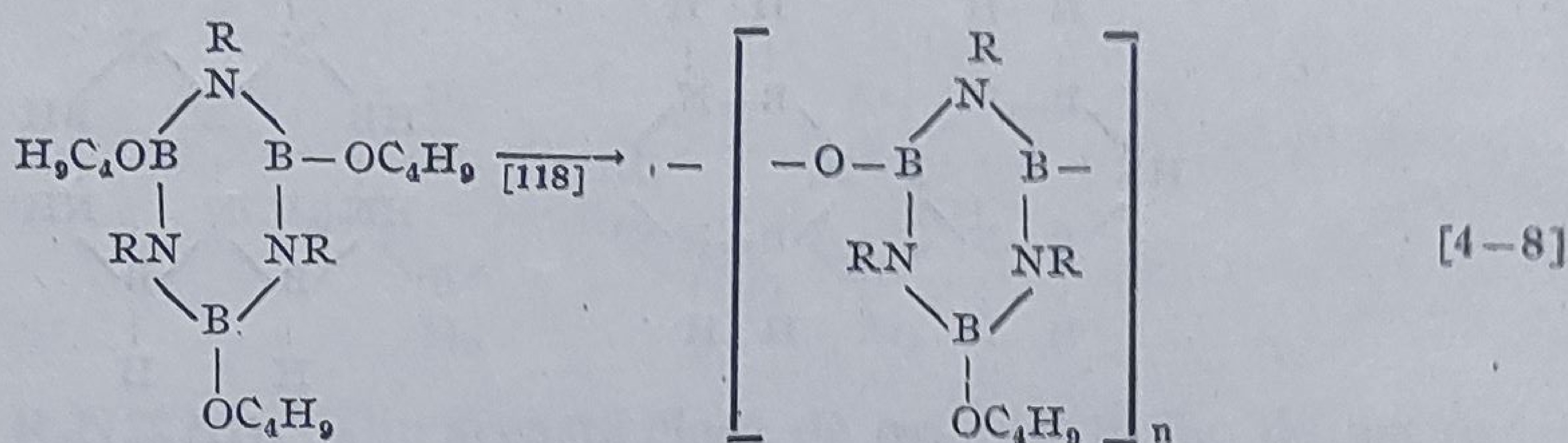
Azotura de bor $(BN)_n$ a atras în mod deosebit atenția, găsindu-se și o nouă metodă de preparare a acestei substanțe prin încălzirea unui complex alchilpoliborat—NH_3, cu amoniac, la temperatura de 800 °C. Materialul obținut, este de culoare albă și în multe ocazii poate servi ca înlocuitor al negrului de fum în tehnologia fabricării cauciucului [213, 214].

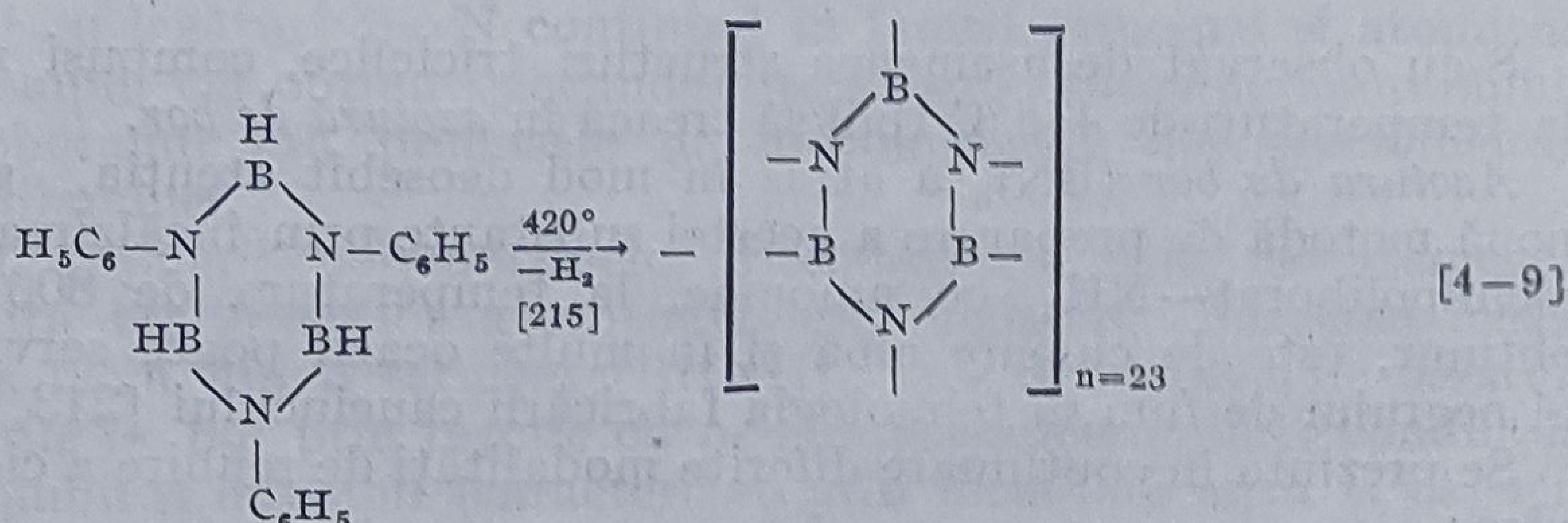
Se prezintă în continuare diferite modalități de reunire a ciclurilor borazinice:





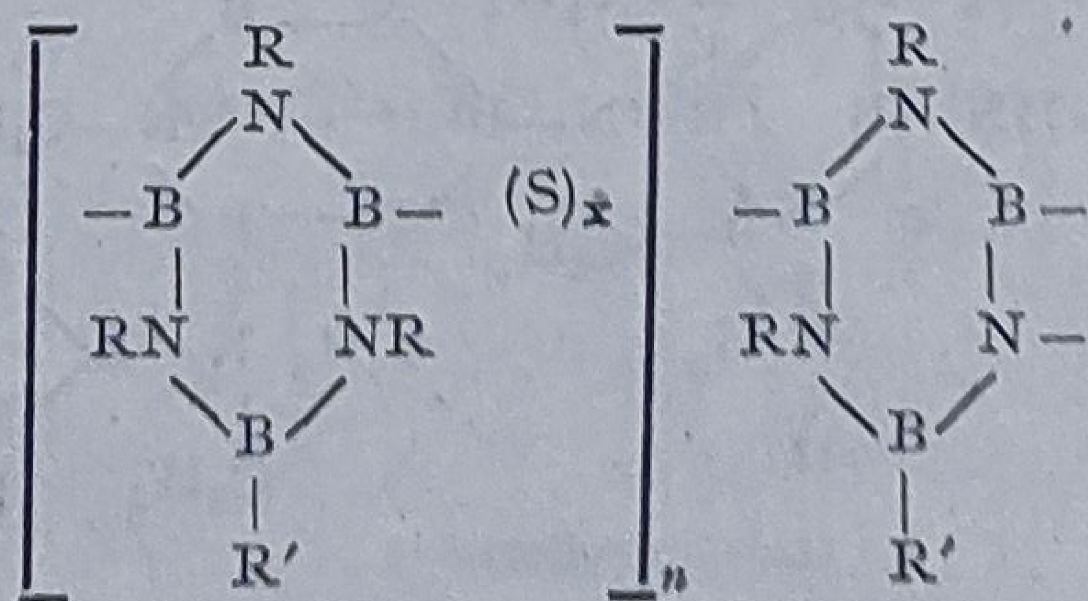
sau :


[4—8]

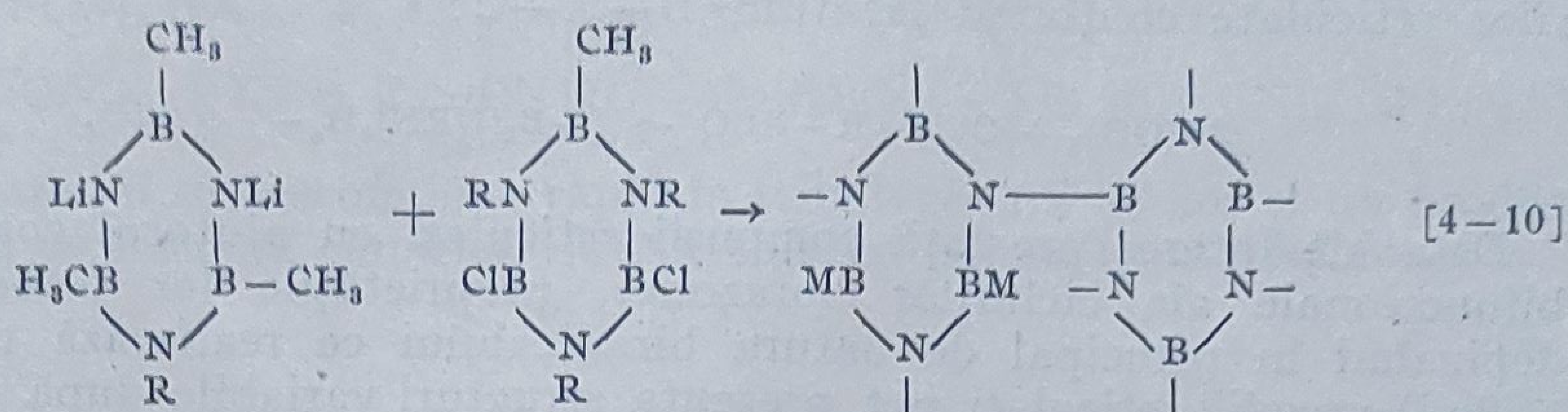

[4—9]

La temperaturi ridicate, borazinele trifuncţionale manifestă aptitudini accentuate spre reticulare fapt ce impune eforturi pentru găsirea unor monomeri bifuncţionali.

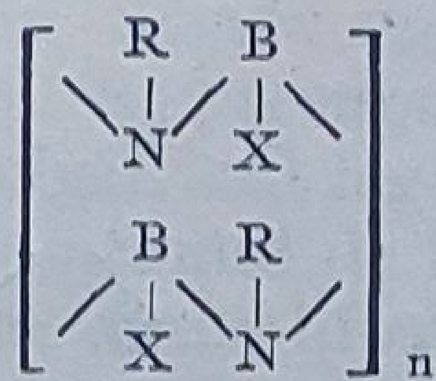
O cale indicată în acest sens este realizarea legăturilor de tip borazină —S— borazină [216]. Reacţia B-haloborazinelor cu Na_2S_x realizată chiar cu oxigen pur la temperatura de 200°, conduce la polimeri stabili la oxidare, dar totuşi susceptibili la hidroliză. Interacţiunea B-triclor-trimetilborazinei cu Na_2S_2 are ca rezultat un compus macromolecular cu masa 6 500 şi $pt = 105—128$ °C. Prin reducerea funcţionalităţii borazinei reacţia se dirijează către produse cu mase moleculare mult crescute (52 600). Pornind de la B-diclor-B-metil-M-trimetilborazină şi Na_2S_4, după amidare, rezultă polimeri elastici, solubili în apă :



S-au plecînd de la N-dilitiu-B-trimetilborazină rezultă compuși de forma [217]:

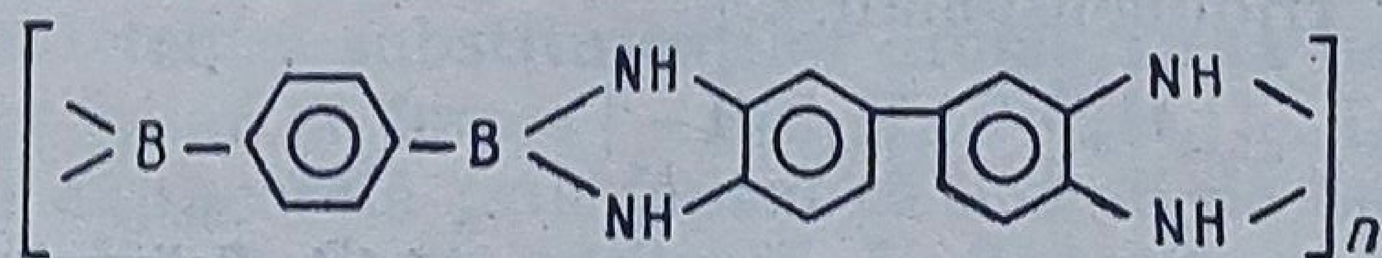


Deosebit interes prezintă metodele de sinteză a poliborazinelor liniare, cu moleculele capabile să realizeze o coordinare intramoleculară de tipul:

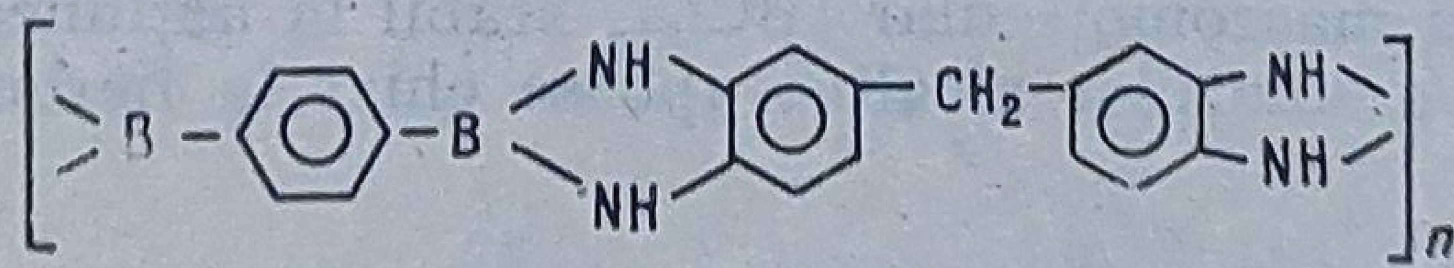


Asemenea polimeri s-au obținut și prin ruperea ciclului borazolic în prezența catalizatorilor alcalini.

Atrag de asemenea atenția metode de sinteză ce permit formarea în polimer, alături de legătura B—N și a legăturilor B—C—N. Astfel V. V. Korșak, și colab. [217] au obținut produse cu lanțuri deschise de forma: $[-B-C_6H_4-NH-(CH_2)_6-NH-]_6$ produse ce se topesc la temperaturi coborîte și sînt ușor hidrolizabile. Proprietăți mai interesante prezintă polimerii de compoziție asemănătoare, dar caracterizați prin structură policiclică, rezultînd de exemplu din policondensarea esterului tetrabutilic al acidului 1,4 fenilendiboric cu tetramine aromatice



sau



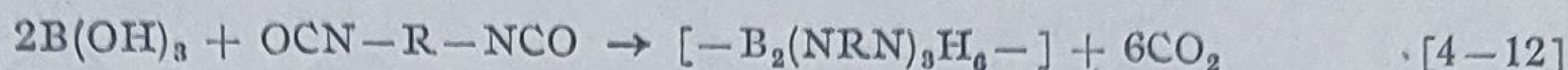
care rezistă timp îndelungat la temperaturi de 400—500° și durate scurte la 800°C [218,219].

Relativ ușor se obțin compușii poli(borureici), prin copolimerizarea organobordiaminelor cu diizocianați [220]:



R'NHBRNHR' + OCNR''NCO → —NR'—BR—NR'—CONHR''NHCO— [4—11]

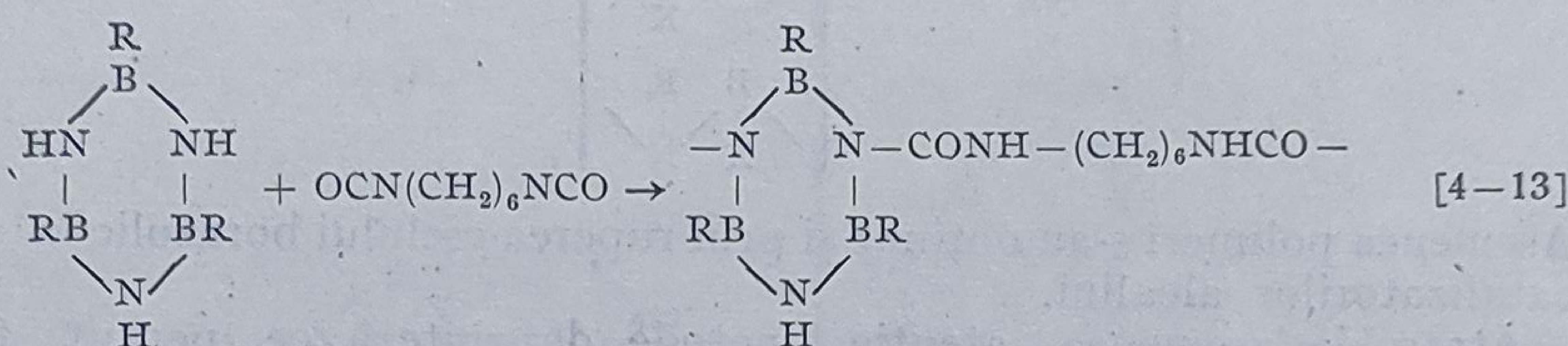
Datele din literatură arată [221] că acidul boric, în condiții moderate de temperatură poate reacționa cu izocianații în sensul formării structurilor reticulate conținînd legătura B—N—C:



$$2B(OH)_3 + OCN-R-NCO \rightarrow [-B_2(NRN)_3H_6-] + 6CO_2 \quad [4-12]$$

Deosebit interes prezintă compușii reticulați cu ajutorul combinațiilor bifuncționale ale ciclurilor borazolice, proprietățile lor fizico-mecanice depinzînd în principal de natura biradicalului ce realizează reticularea.

Poliborazolii reticulați pot prezenta structuri variabile după cum biradicalul ce reticulează se fixează la atomul de bor sau azot al moleculei de borazol. Din prima categorie se cunosc polimeri tridimensionali, obținuți prin copolimerizarea migratoare realizată între borazoli borsubstituiți și hexametilendiizocianați:



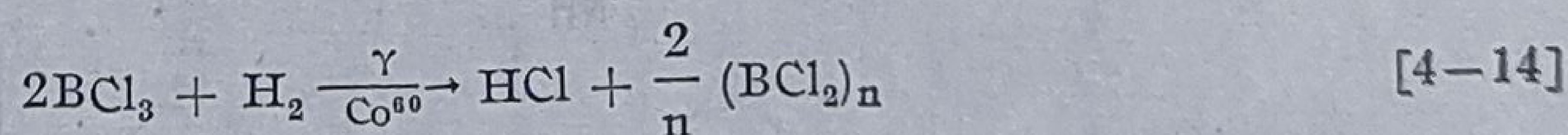


$R = CH_3,\ -C_2H_5,\ n-C_4H_9,\ C_6H_5$ și $-N(CH_3)_2$.

Se cunosc numeroși poliborazoli la care biradicalul reunește atomi de bor. O sinteză de bază în acest sens este policondensarea borazolilor—N—substituiți, caracterizați prin existența la atomul de bor a unor atomi sau grupe mobile ca hidrogenul, clorul, grupa aminică primară și secundară, alchilmercaptanică, cu compuși bifuncționali. Pe această cale s-au obținut polimeri liniari și tridimensionali.

4.1.1.4. Polimeri cu legături B–Cl–B

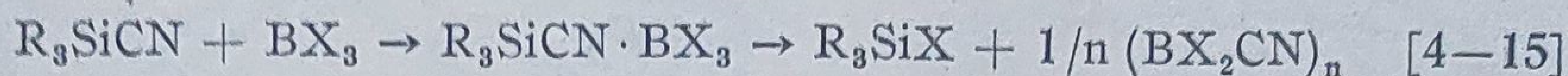
Prin hidrogenarea triclorurii de bor, sub acțiunea radiațiilor γ rezultă HCl și un compus macromolecular $(BCl_2)_n$ stabil la acțiunea acidului clorhidric diluat sau a soluțiilor alcaline apoase chiar la fierbere [222]:



$$2BCl_3 + H_2 \xrightarrow[Co^{60}]{\gamma} HCl + \frac{2}{n}(BCl_2)_n \quad [4-14]$$

Un alt polimer $(BCl_3 \cdot 2CO)_n$ s-a obținut prin tratarea triclorurii de bor cu oxid de carbon, într-un ozonizor. Polimerul se formează ca film, are miros de cedru, se înmoaie la 155 °C și este solubil în eter și tetraclorură de carbon [223].

Trihalogenurile de bor reacţionează cu cianurile de siliciu, formînd halogenurile corespunzătoare de siliciu şi un compus solid, probabil de forma $(X_2BCN)_n$ ($X = F, Cl, Br$; $R = H, CH_3$) [224].

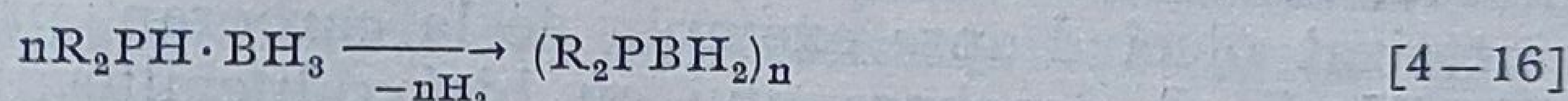


$$R_3SiCN + BX_3 \rightarrow R_3SiCN \cdot BX_3 \rightarrow R_3SiX + 1/n\,(BX_2CN)_n \qquad [4-15]$$

Acest material se descompune rapid în trihalogenură de bor şi un produs solid negru cu formula empirică BC_3N_3, care nu pare a fi însă $B(CN)_3$.

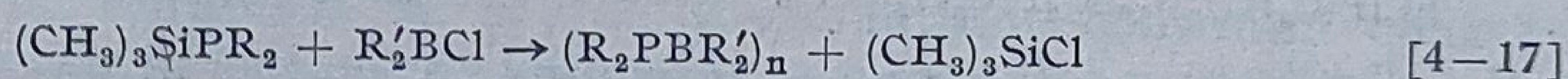
4.1.1.5. Poli(fosfinoboranii)

Proprietăţi cu totul particulare caracterizează polimerii conţinînd legături B—P, denumiţi *poli(fosfinoborani)*. Ei prezintă deosebită inerţie la acţiuni chimice şi sînt termostabili. În aceste combinaţii fosforul este donorul iar borul acceptorul de electroni. Se presupune că orbitalele 3*d* ale fosforului sînt capabile de hibridizare cu electronii legăturii B—H. Aceasta determină scăderea densităţii electronice la atomul de hidrogen, ceea ce explică inerţia chimică mai ales la hidroliză a dialchilfosfinboranilor. Aceşti compuşi se pot prezenta atît ca structuri constituite din lanţuri liniare cît şi ciclice. Polimerii liniari rezultă adesea prin piroliza complexului fluorofosfinic cu boranul:



$$nR_2PH \cdot BH_3 \xrightarrow[-nH_2]{} (R_2PBH_2)_n \qquad [4-16]$$

sau din trimetilsililfosfină disubstituită cu diboranul sau halogenura de dialchilboran:

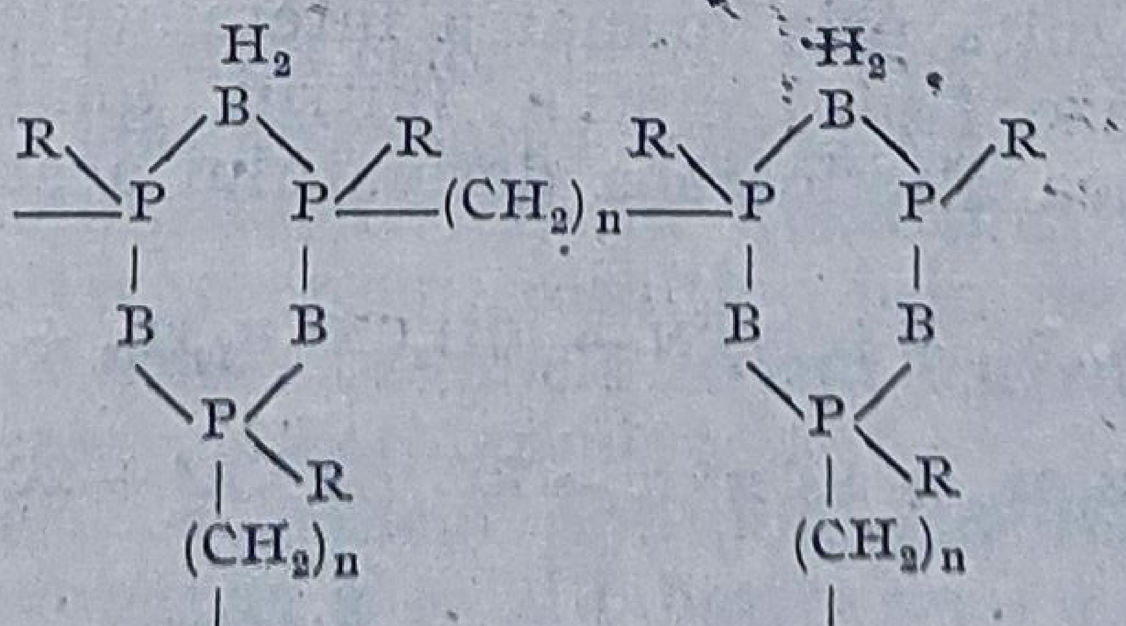


$$(CH_3)_3SiPR_2 + R'_2BCl \rightarrow (R_2PBR'_2)_n + (CH_3)_3SiCl \qquad [4-17]$$

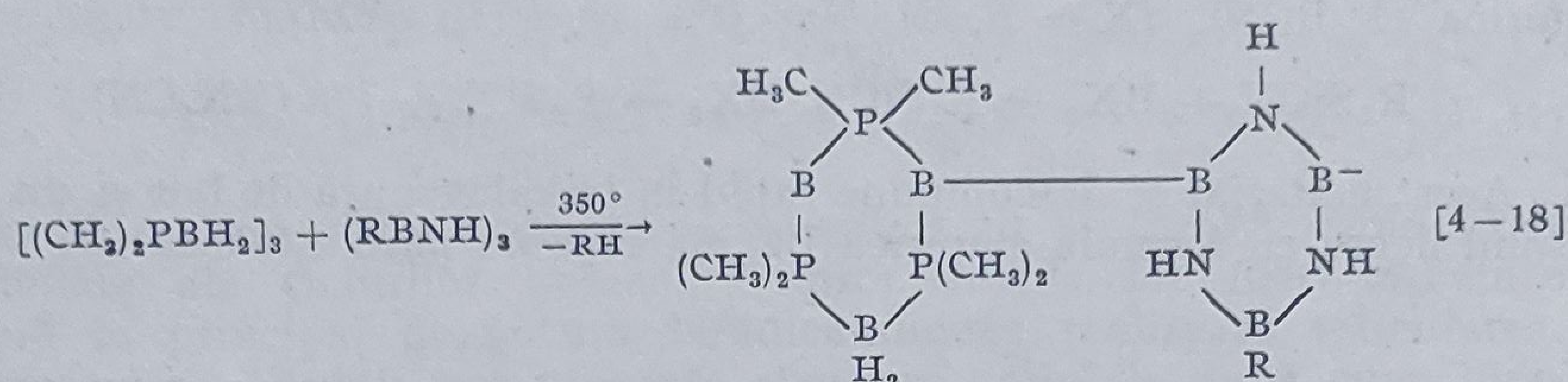
Poli(fosfinoboranii) sînt instabili termic, peste 200 °C descompunîndu-se în tri-şi tetrameri ciclici. Pentru a preveni acest efect se blochează grupele finale ale moleculelor liniare cu amine terţiare.

În condiţiile existenţei substituienţilor aromatici la bor şi fosfor se poate obţine un polimer liniar de forma $[-P(C_6H_5)B(C_6H_5)]_n$. Lipsa unei reticulări în acest caz este explicabilă prin faptul că atomii de bor şi fosfor intră în conjugare intramoleculară cu radicalii fenil corespunzători şi manifestă din acest motiv capacitate de coordinare intramoleculară.

În literatură [225] se semnalează şi existenţa poli(fosfinoboranilor) ciclici de forma:

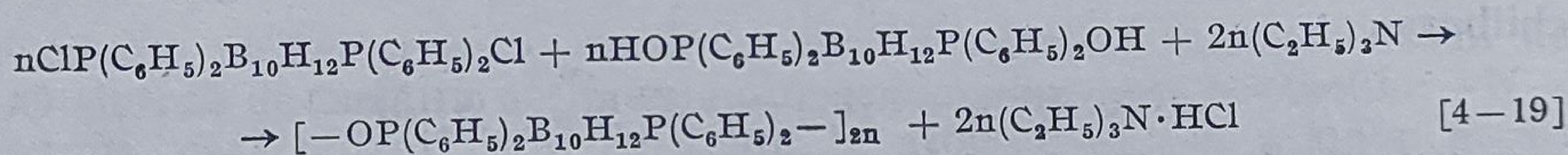


capabili să intre în reacţii de policondensare cu borazolii formînd polimeri solizi, infuzibili, cu solubilitate redusă.





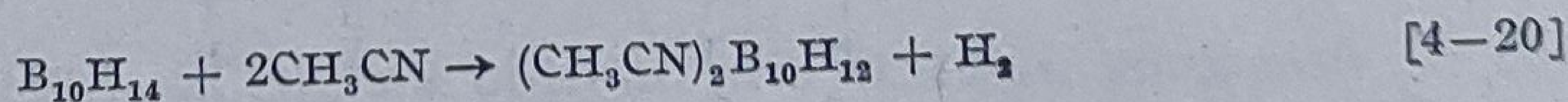
Pentru sinteza poli(fosfinoboranilor) se mai pot utiliza hidrurile de bor superioare. Reţelele electronic nesaturate ale acestor substanţe sînt capabile să reţină verigile fosfinice electronodonoare păstrînd legăturile rezistente B—B. S-a realizat astfel reacţia dintre pentaboran B_5H_9 şi dimetilamino-dimetilfosfină obţinîndu-se un polimer foarte rezistent, transparent, cu structura: $\{B_9H_8[(CH_3)_2P]_2(CH_3)_2N\}_n$. În această combinaţie ciclurile fosfinboranice sînt legate de agregatele borhidrurilor sub forma macromoleculelor liniare, reticulate transversal cu grupări aminice. Asemenea polimeri, s-au sintetizat plecînd spre exemplu de la carboran, prin condensarea bis(clor-difenilfosfinei) decaboranului cu bis(oxidifenilfosfindecaboran) în prezenţa aminelor terţiare:

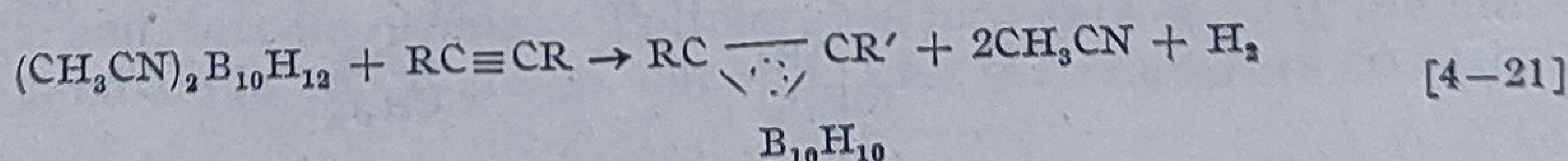


Asemenea polimeri prin încălzire, pînă la temperatura de 320 °C nu suferă modificarea lanţurilor. Poli(fosfinoboranii) liniari sînt plastici şi puţin rezistenţi. Cei policiclici şi reticulaţi la temperatura camerei sînt materiale rigide, iar la temperaturi ridicate devin plastice; ei prezintă bună adeziune la metale şi sticlă.

4.1.1.6. Policarboranii

Carboranii sînt produsele de reacţii ale decaboranului cu combinaţii de tip acetilenic. Rezultă prin formarea interamediară a unui complex al decaboranului cu baze tip Lewis (nitrili, amine, imine, izocianaţi) descompus de acţiunea ulterioară a derivatului acetilenic:





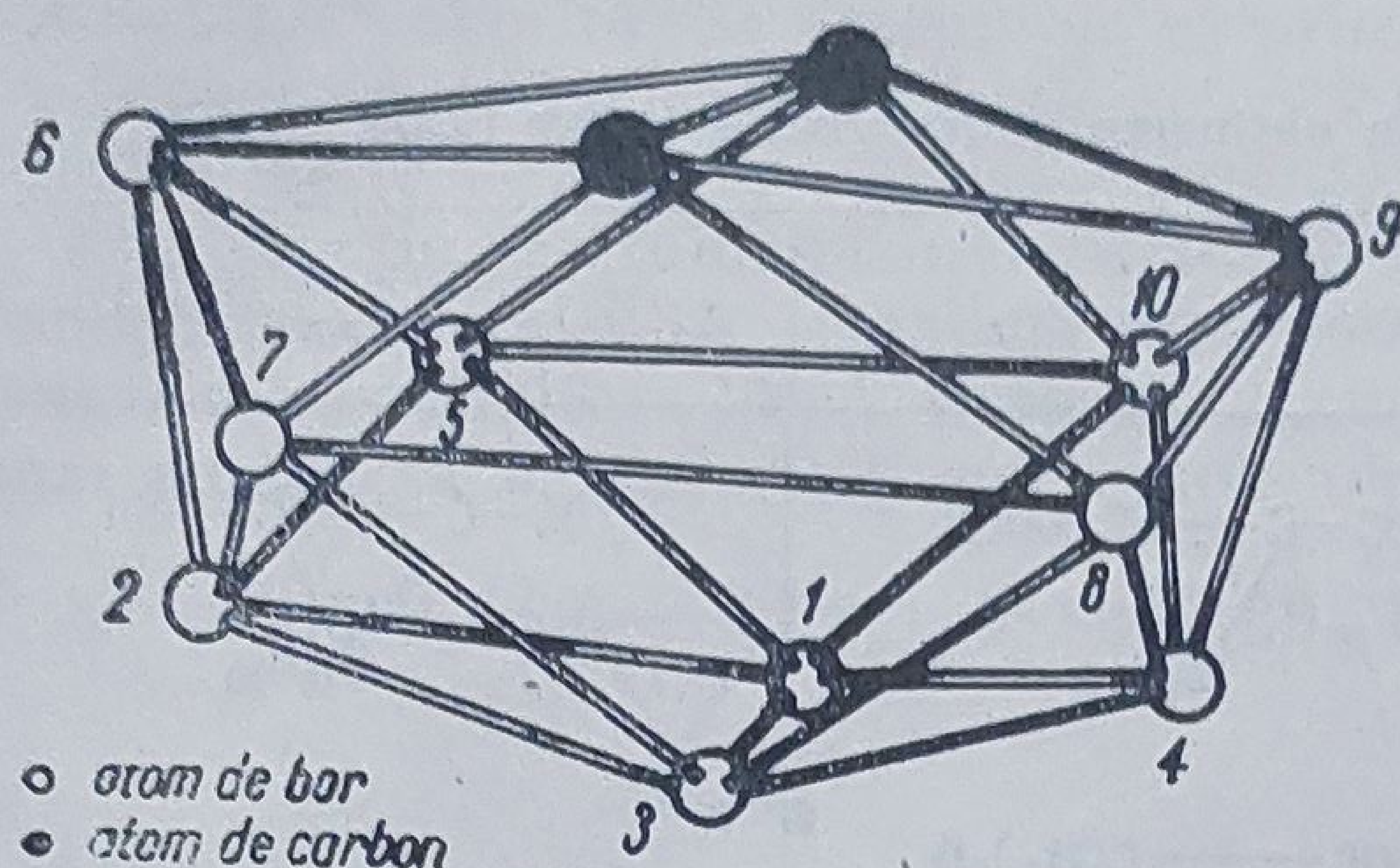


Fig. 31 Structura orto-carboranului [8]:

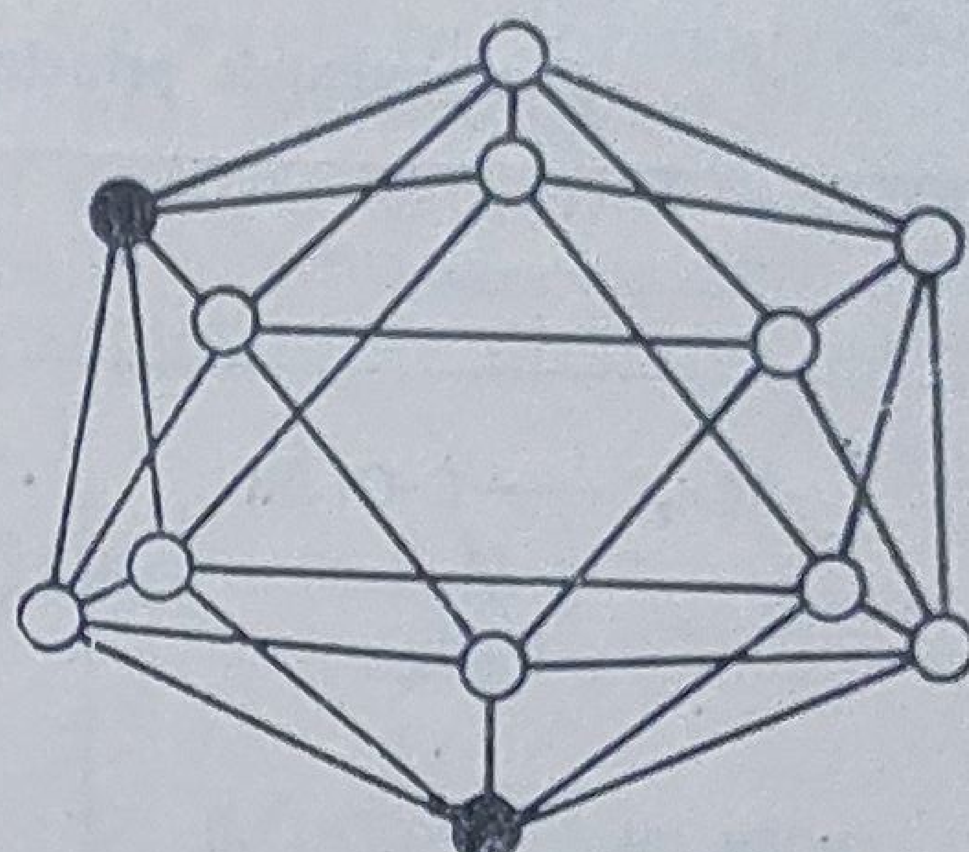


Fig. 32 Structura meta-carboranului [8]

Structura exactă a acestui compus, reprezentat simbolic prin: $-C\!\!-\!\!-\!\!C-$ (cu $B_{10}H_{10}$)

nu este încă bine cunoscută. Se consideră în genere că el constă dintr-un ciclu format din 10 atomi de bor legaţi icosaedric de 2 atomi de carbon, în care legătura C—C este orientată perpendicular pe planul determinat de poziţiile 6, 2, 4, 9 ale atomilor de bor din nucleul decaboranic, aşa cum rezultă din figura 31.

În conformitate cu recomandările Comitetului pentru nomenclatură al secţiei de chimie anorganică din cadrul Societăţii americane de chimie [226], denumirea de carborani se acordă combinaţiilor conţinînd cicluri în care atomii de carbon se definesc ca heteroatomi şi se indică prin cifrele 1, 2. Aceste combinaţii se exprimă prin formula generală $R-C\!\!-\!\!-\!\!C-R$ (cu $B_{10}H_{10}$) şi

se definesc ca orto-carborani.

Atomii de bor din grupa carboranică se stabilizează prin electronii π ai derivatului acetilenic. Din acest motiv *o*-carboranii sînt incomparabil mai stabili termic şi la oxidare, comparativ cu decaboranul. Totuşi încălzirea *o*-carboranului peste 475° determină izomerizarea sa la *m*-carboran (fig. 32).

Se presupune că izomerizarea termică a *o*-carboranului de tip icosaedric, caracterizată prin legătura C—C tensionată transformă această combinaţie într-o alta stabilă (forma meta), netensionată. În această structură atomii de carbon, devin cu totul analogi celor de bor şi iau parte la formarea legăturilor tricentrale, cu cei mai apropiaţi atomi de bor.

Dintre polimerii carboranului descrişi în literatura de specialitate mai bine studiaţi sînt poli(estercarboranii) rezultînd prin reacţia diolilor carboranici sau cloranhidridelor acide. În tabela 26 sînt prezentate cîteva componente utilizate la obţinerea policarboranilor.

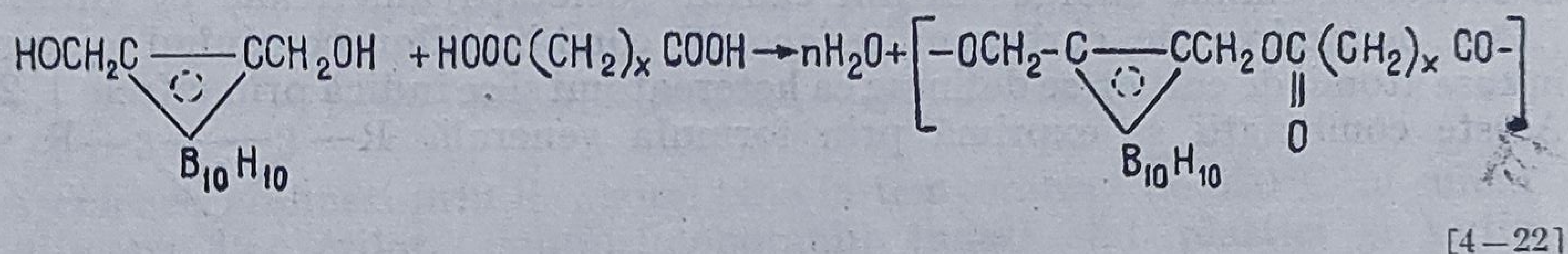
Sinteza acestor polimeri s-a realizat prin policondensarea diolilor carboranici organici sau fluoroorganici şi acizi bibazici sau cu cloranhidridele lor.

Tabela 26

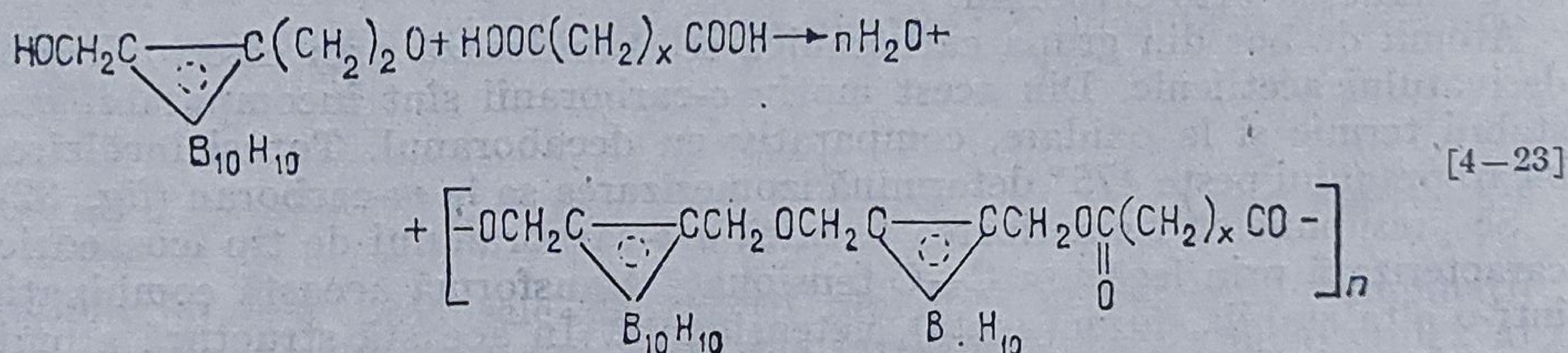
Componentele principale în obținerea poliestercarboranilor [227]

Diolicarboranici	Diacizi carboranici	Cloranhidride ale acizilor carboranici
$HOCH_2C{-}C{-}CH_2OH$ ($B_{10}H_{10}$)	$HOOC{-}C{-}C{-}COOH$ ($B_{10}H_{10}$)	$ClOC{-}C{-}C{-}COCl$ ($B_{10}H_{10}$)
$(HOCH_2CH_2C{-}CCH_2)_2O$ ($B_{10}H_{10}$)	$(HOOC{-}CCH_2)_2O$ ($B_{10}H_{10}$)	$(ClOCC{-}CCOCl)_2O$ ($B_{10}H_{10}$)
$HOCH_2CH_2C{-}CCH_2CH_2)_2O$ ($B_{10}H_{10}$)	$HOOCCB_{10}H_{10}CCOOH$	

Poli(estercarboranii) acizilor dicarbonici prezintă mase moleculare de 2 000—3 000 și rezultă prin policondensarea carborandiolilor cu diferiți acizi dicarbonici sau cloranhidridele lor:



[4—22]

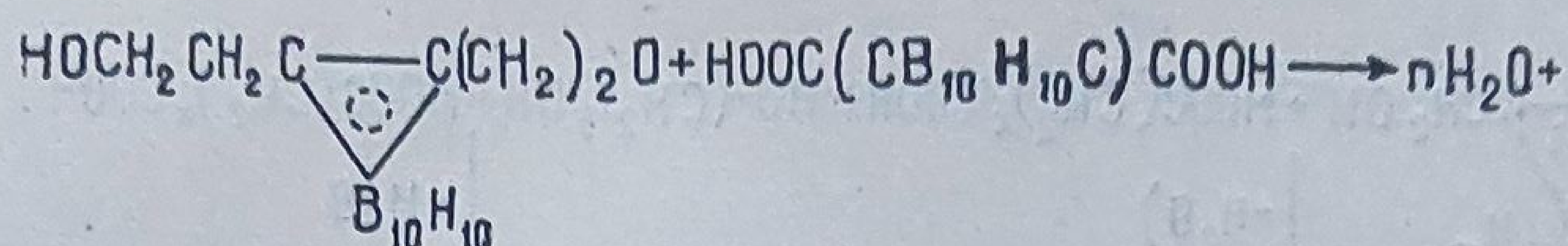


[4—23]

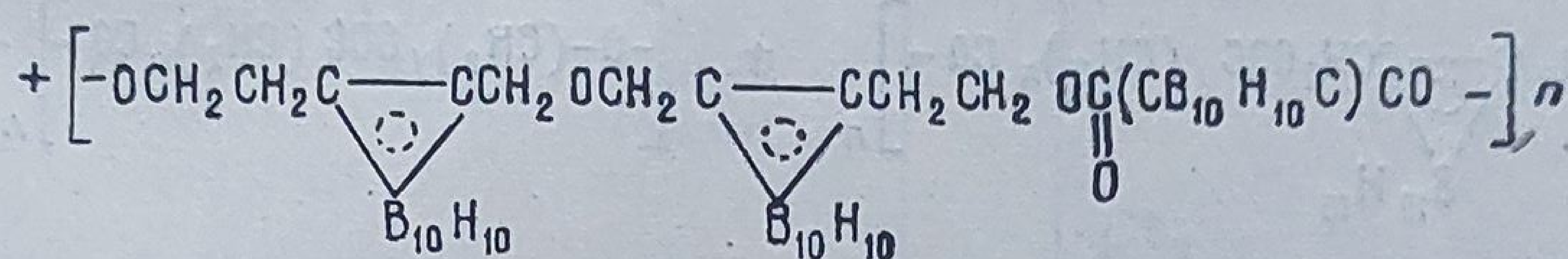
Grupa carboran reprezintă o sferă cu o rază efectivă van der Waals de 4 Å. Cercetînd proprietățile polimerilor carboranici obținuți s-a constatat că gruparea carboranică împiedică împachetarea compactă a macromoleculelor și cristalizarea ulterioară a polimerului. Dacă ambele componente ce participă la sinteza unui poliester conțin gruparea carboran se constată o acțiune negativă atît de evidentă încît, sau formarea compusului macromolecular însuși devine imposibilă, sau combinațiile rezultate au masă

moleculară coborîtă. Se presupune că prin creșterea distanței dintre nucleul carboranic și grupele funcționale se va asigura diminuarea influenței factorului steric pe care o implică existența nucleului carboranic.

Prin reacția esterului bis(oxietil-1-carboranil metilic) cu acidul *m*-carboradicarbonic rezultă compuși macromoleculari sticloși, caracterizați printr-o cristalinitate bună, probabil datorită posibilităților de împachetare mai compactă a lanțurilor macromoleculare

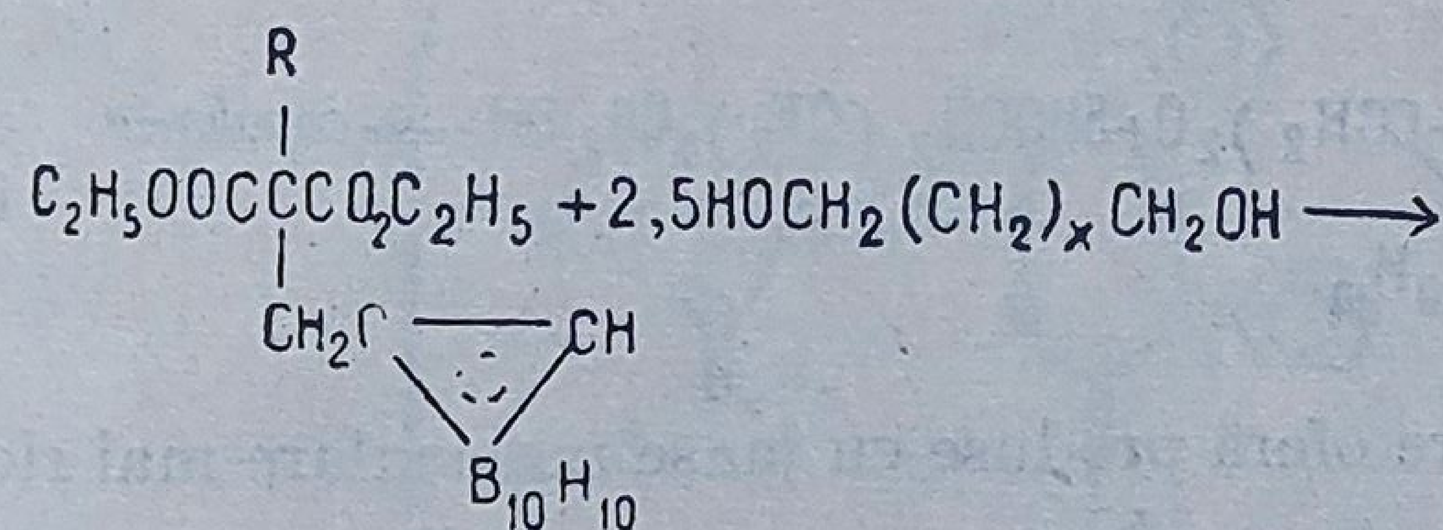


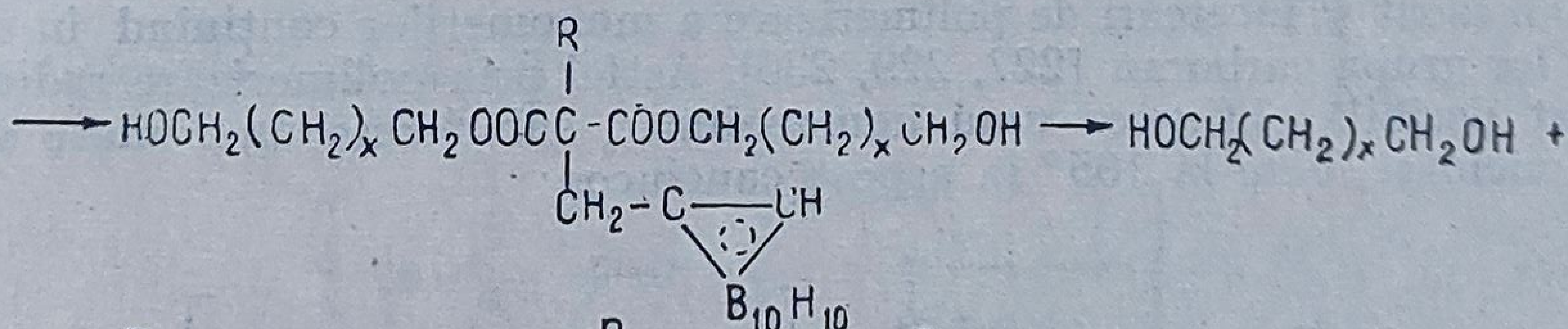
[4–24]

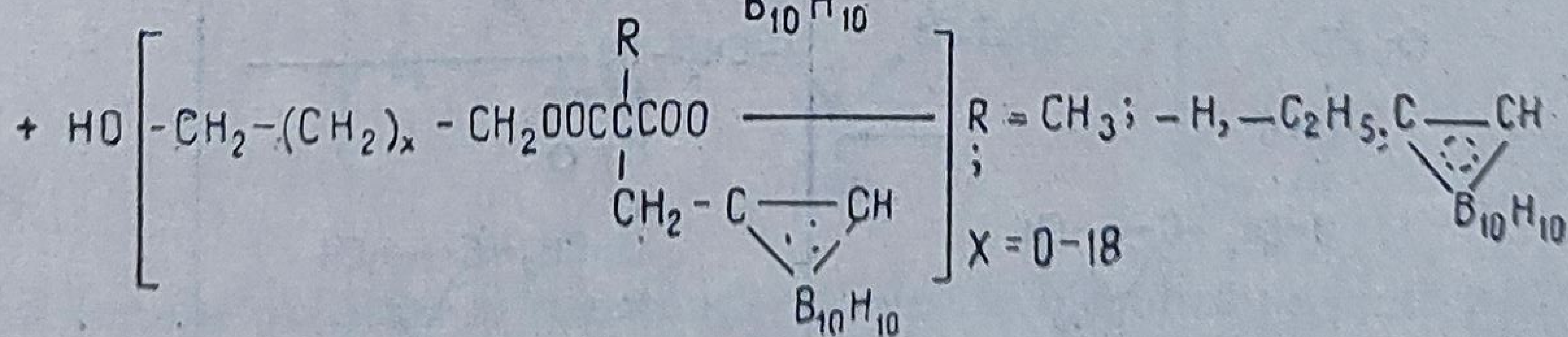


Efectele sterice și inductive ale grupelor carboranice, ce inhibă procesul de polimerizare se produc atunci cînd grupele carboranice se găsesc în catena laterală.

Astfel în reacția de esterificare a carboranmalonaților cu glicolii [227] rezultă polimerii corespunzători. Procesul se desfășoară prin formarea unui produs intermediar de adiție a diolului la diesterul carboranic, urmată de autocondensarea acestuia generînd un polimer liniar prin eliminare simultană de glicol :



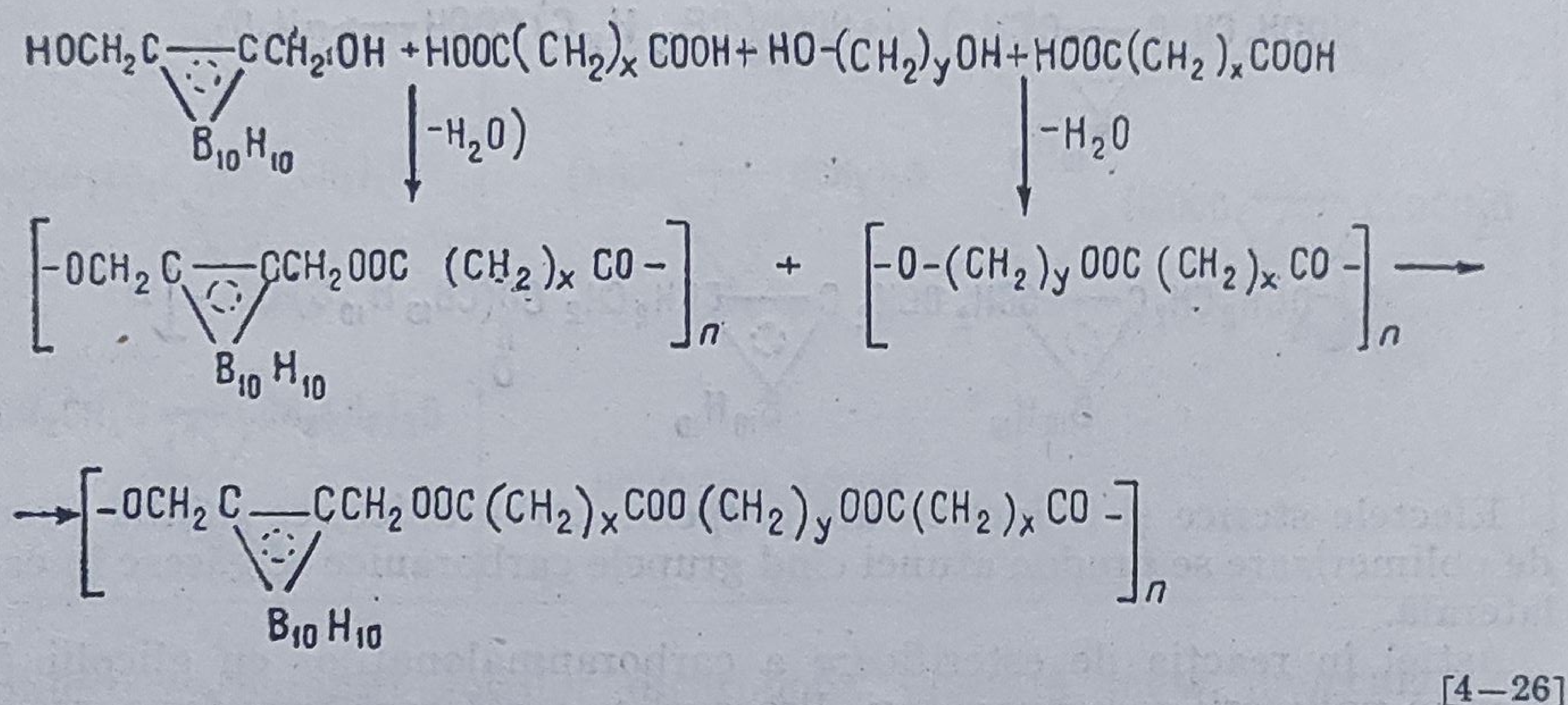




[4–25]

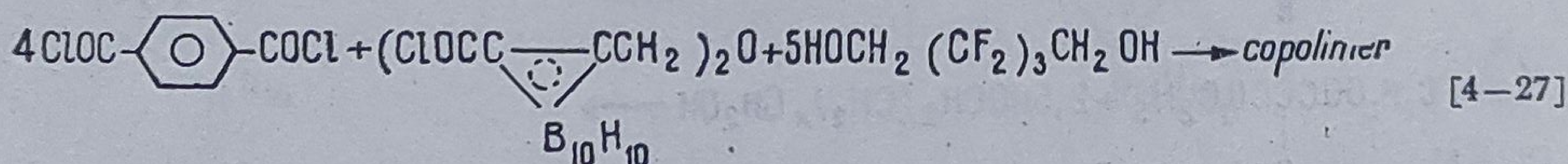
Produsele obţinute reprezintă materiale sticloase cu masă moleculară relativ scăzută. Încercările de a creşte lungimea lanţurilor acestor polimeri au rămas fără succes chiar atunci cînd s-au utilizat solvenţi cu puncte de fierbere ridicate sau s-a modificat raportul molar dintre reactanţi.

Rezultate îmbunătăţite s-au obţinut trecînd la obţinerea policarboranilor miceşti [228]. Astfel plecînd de la 1,2 bis(oximetil) carborandiol, dietilenglicol şi acizidicarbonici, sinteza poate decurge după schema:



[4—26]

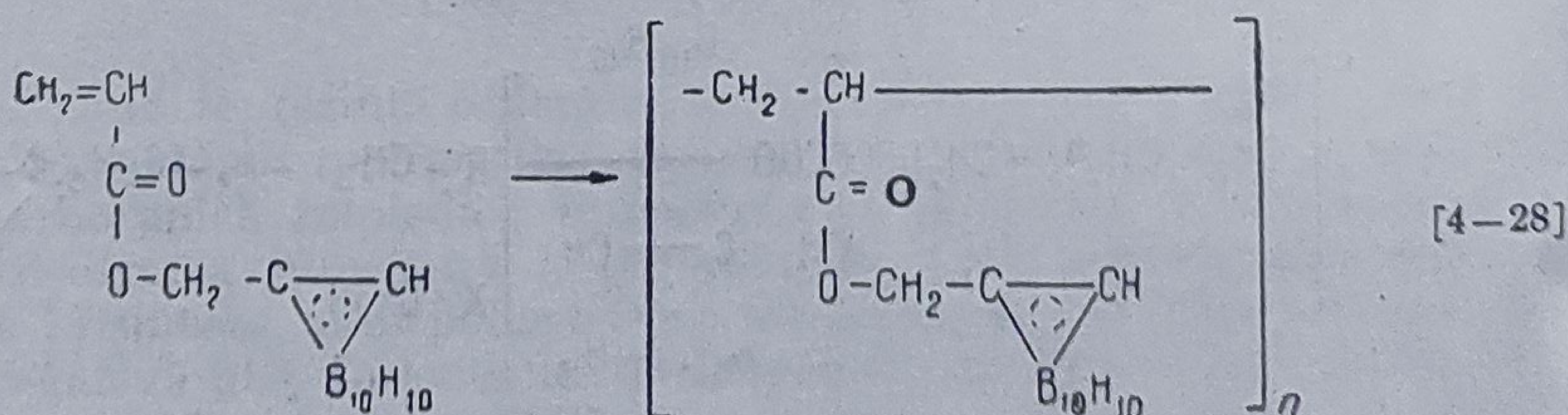
sau asemănător, utilizînd însă cloranhidridele acidului tereftalic cu acizi dicarbonici şi dioli fluorohidrocarbonaţi:



[4—27]

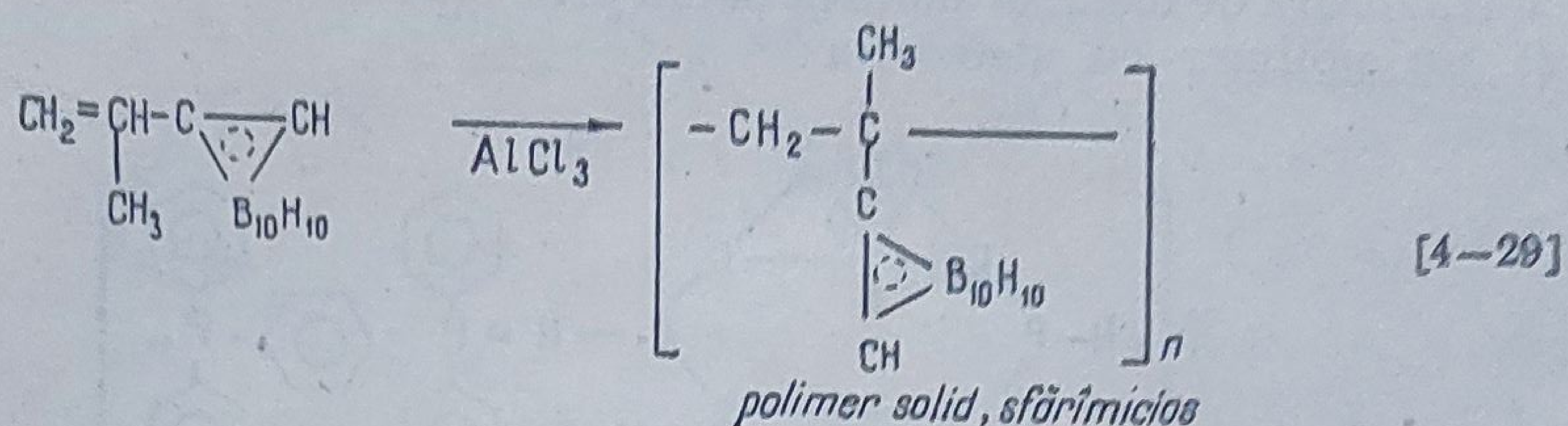
Metodele de copolimerizare oferă produse cu mase moleculare mai ridicate atingînd 2 500—3 300.

S-au făcut şi încercări de polimerizare a monomerilor conţinînd în structura lor grupa carboran [227, 229, 230]. Astfel prin polimerizare radicalică a fost posibilă obţinerea unui homopolimer, sub forma unei mase solide sfărîmicioase, care la 165° ia aspect cauciucos:



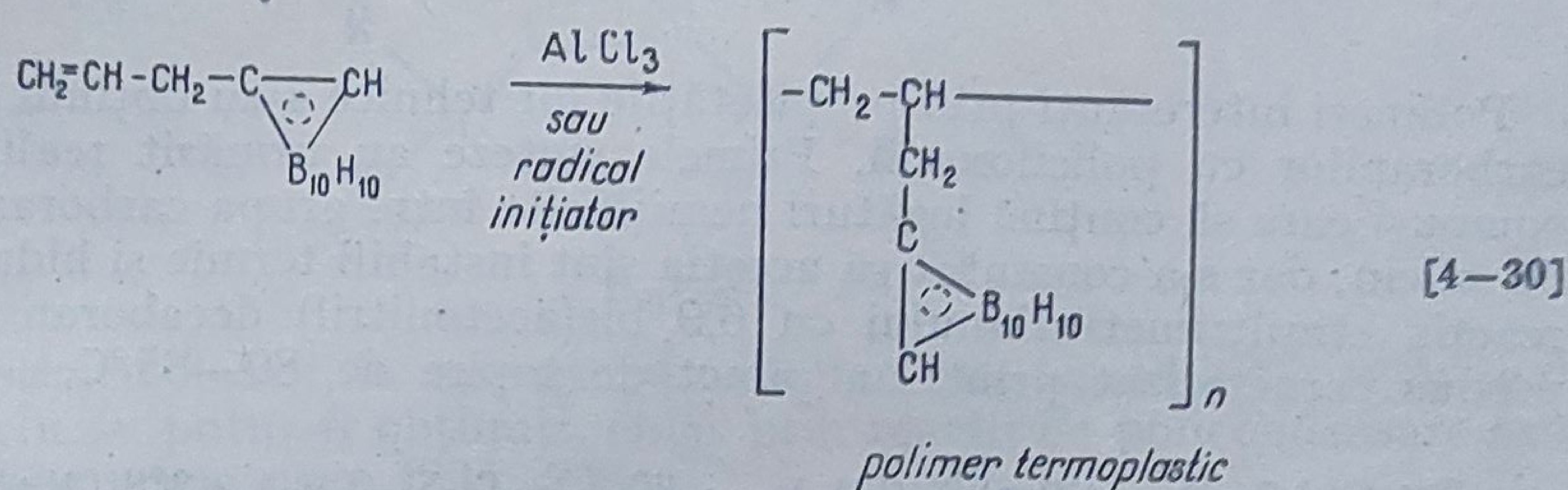
[4—28]

sau alte exemple de polimerizare:



polimer solid, sfărîmicios

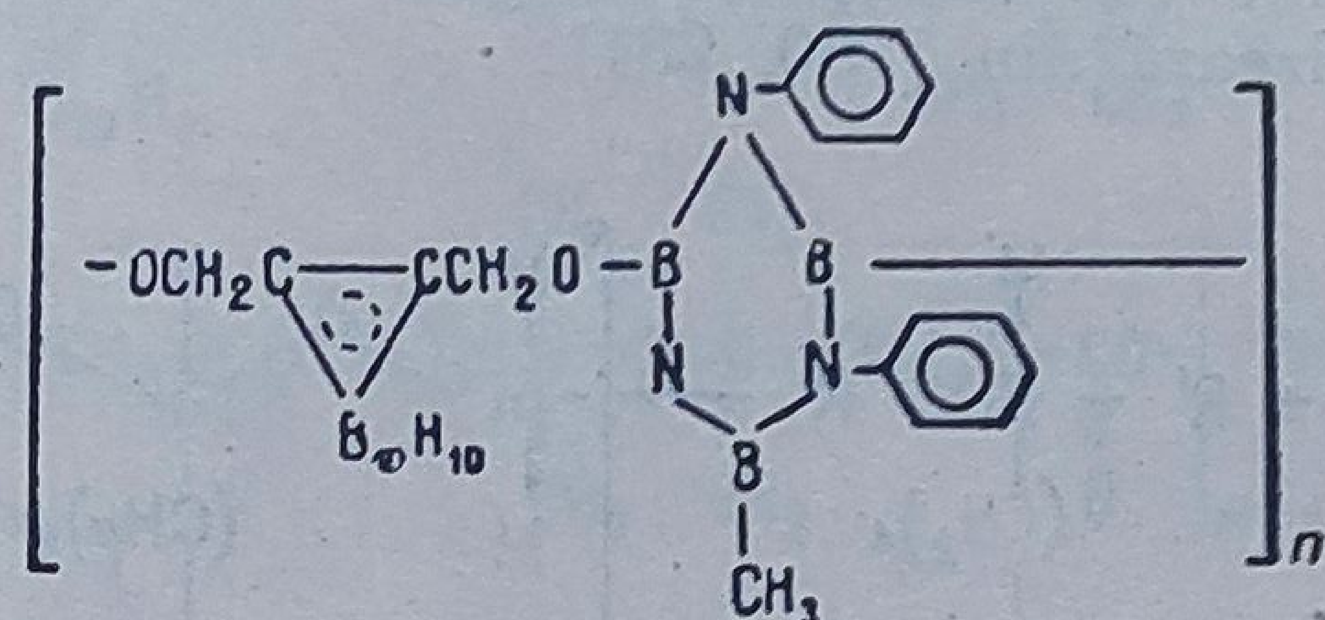
[4—29]



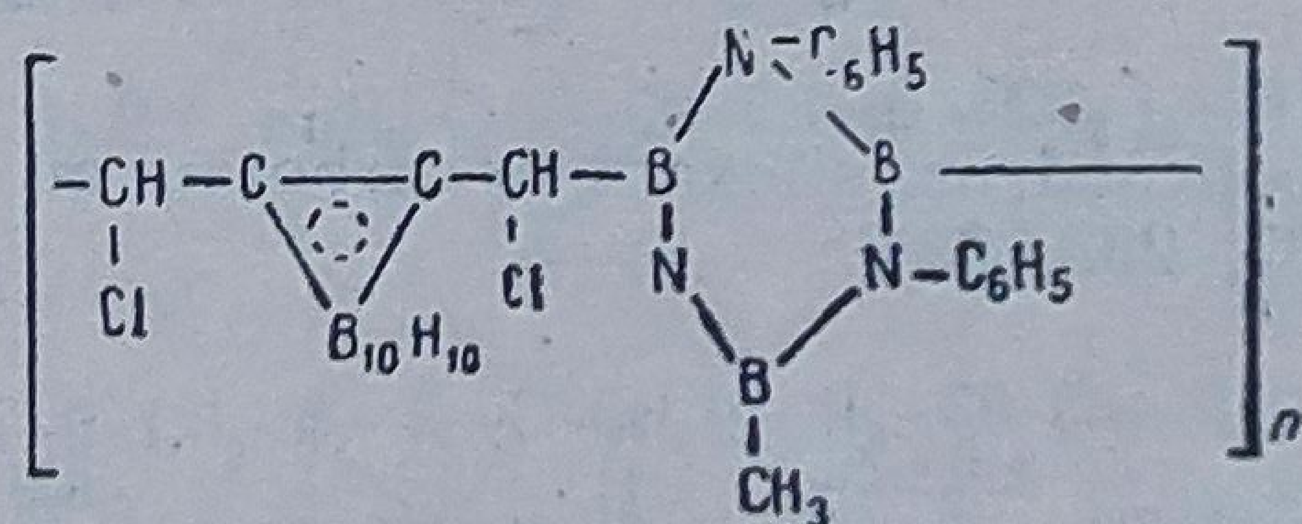
polimer termoplastic

[4—30]

Polimeri cu deosebite proprietăți de termostabilitate și stabilitate chimică s-au obținut prin reacția carboranilor cu borazolii [231]. Astfel reacția B-metil-N-trifenilborazolului cu 1, 2 bisoximetil carboranul:

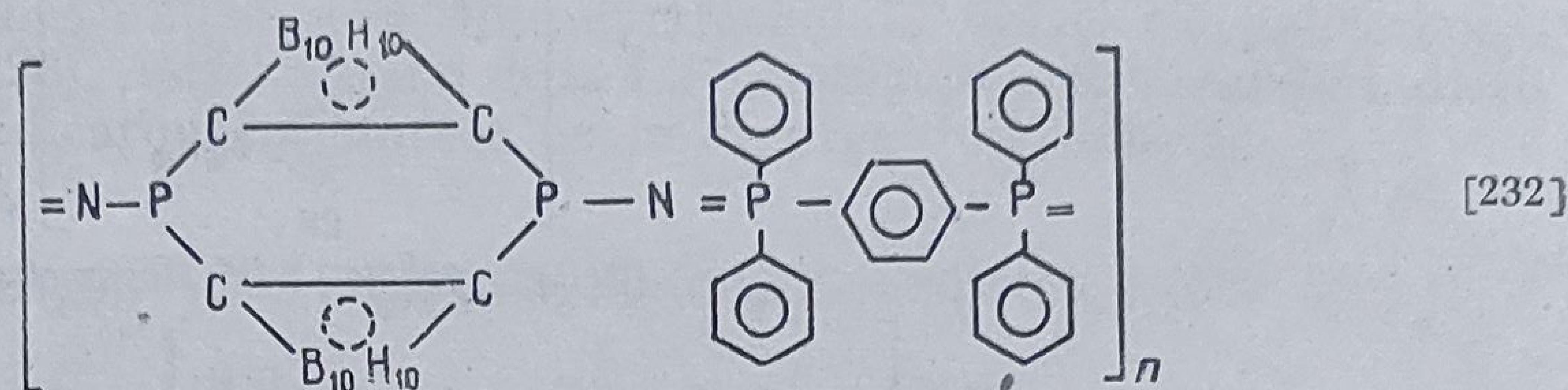


sau cu diclormetilcarboranul:



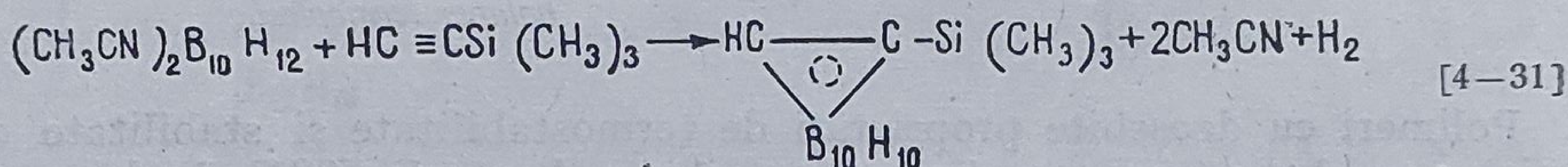
Înaltă termostabilitate și rezistență chimică la hidroliză prezintă poli(fosfinocarboranii), obținuți prin acțiunea dilitiu-carboranului asupra clorfos-

finei conţinînd 1—3 atomi de clor. Produsul reacţiei dilitiucarboranului cu triclorura de fosfor şi azida de sodiu prin copolimerizare cu $[(C_6H_5)_2P]_2C_6H_4$ dă un polimer cu structura:



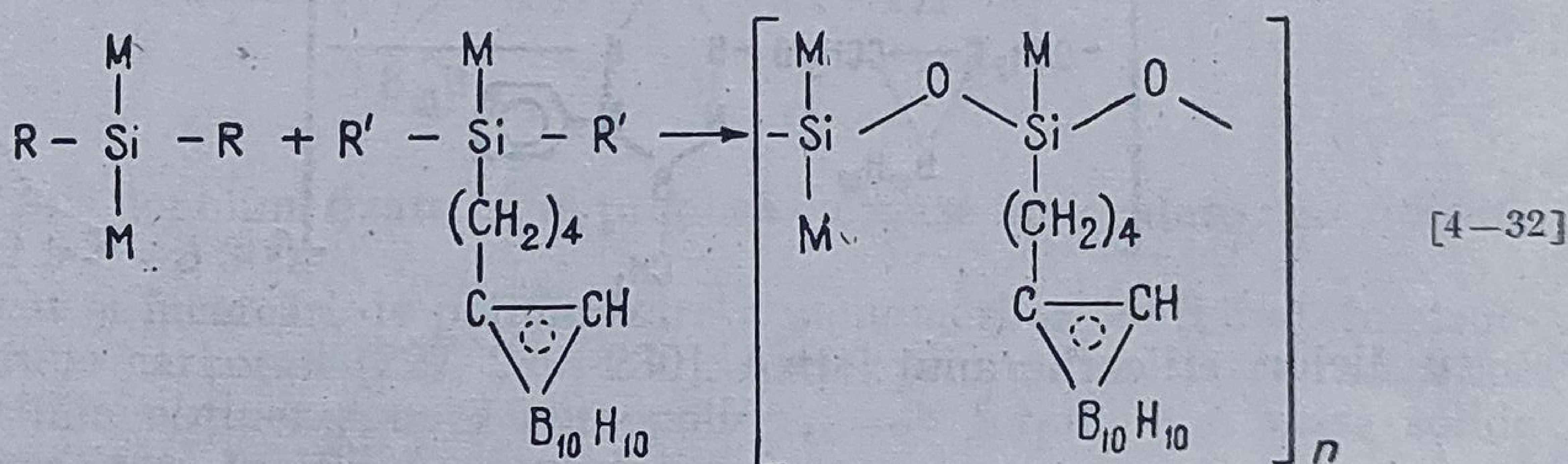
[232]

Polimeri interesanţi prin proprietăţile lor tehnice s-au obţinut din reacţia carboranilor cu polisiloxanii. Primele sinteze au urmărit realizarea unor compuşi care să conţină legături nemijlocite între grupa carboran şi atomul de siliciu, dar s-a constatat că aceştia sînt instabili termic şi hidrolitic. Prin reacţia etiniltrimetilsilanului cu 6,9 bis(acetonitril) decaboran rezultă un produs caracterizat printr-un punct de topire de 80—85 °C,



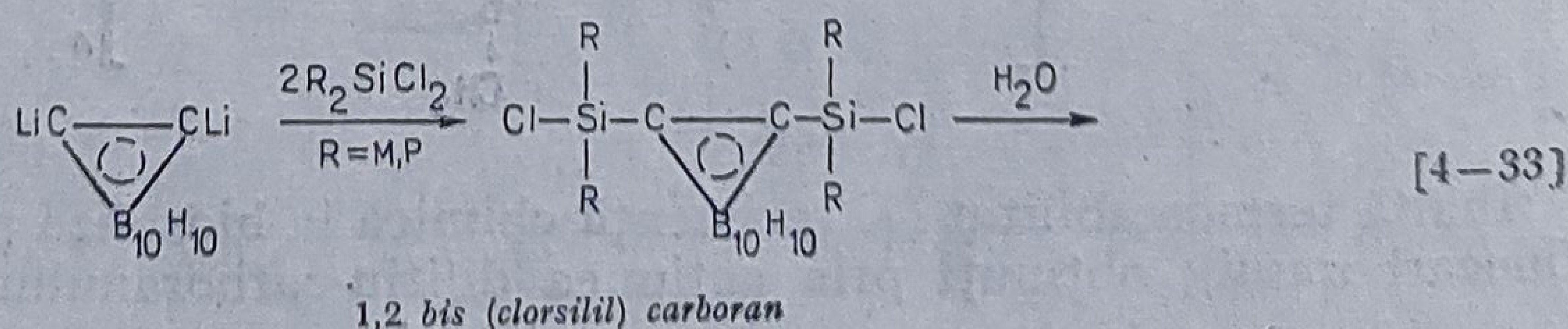
[4—31]

sau polimeri cu masă moleculară mai ridicată (13 000), flexibili, solubili în acetonă, prezentînd proprietăţi de curgere la 100°, termostabili pînă la 400 °C. Se sintetizează din [230, 231]:



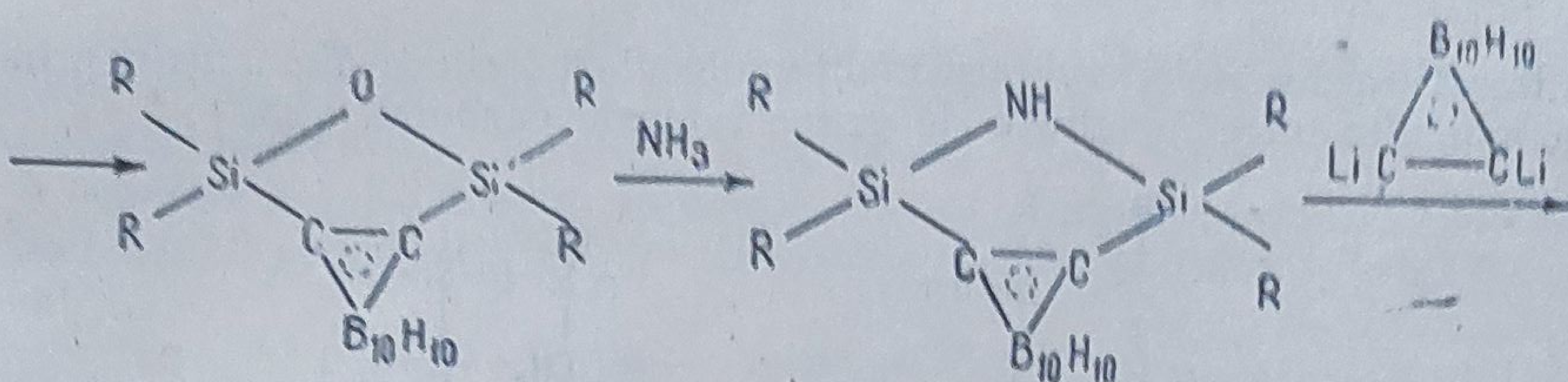
[4—32]

Încercările de a policondensa siloxani cu carborani au condus la formarea heterociclurilor [227, 233, 234]:

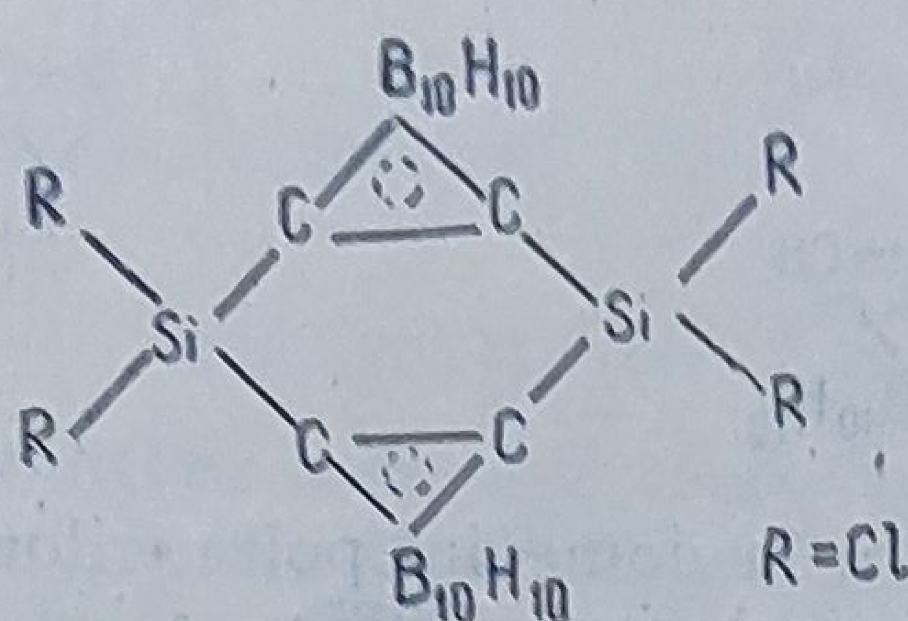


[4—33]

1,2 *bis (clorsilil) carboran*



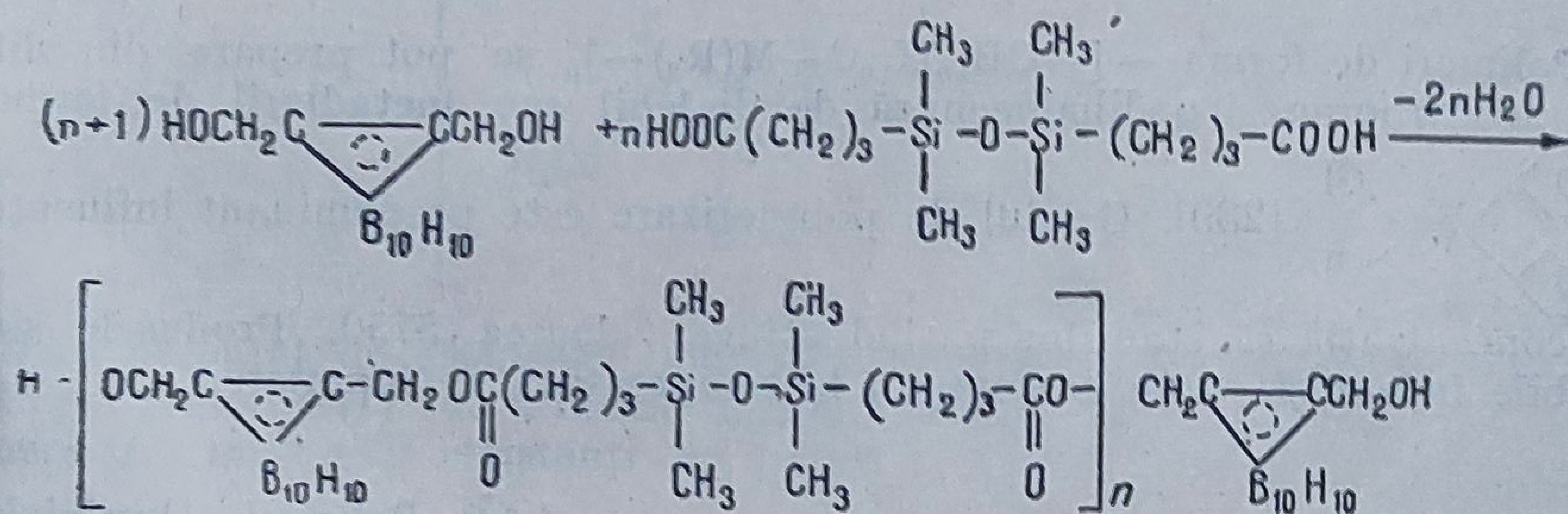
[4—33]



[4—34]

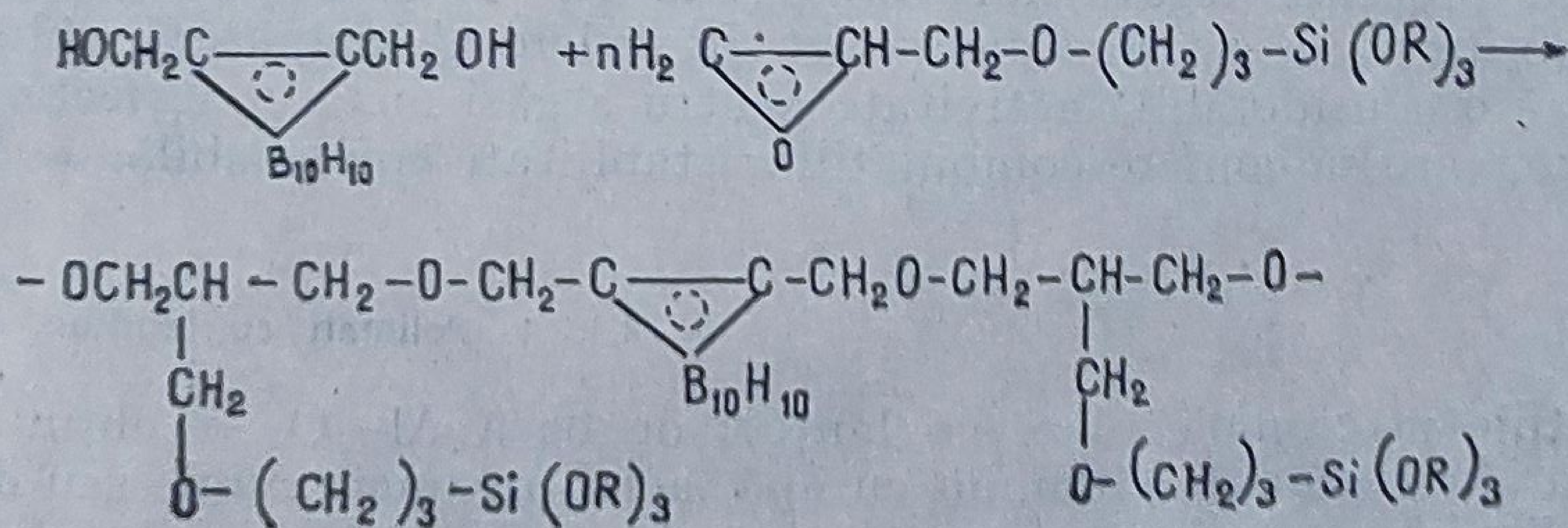
Totuși polimeri liniari, în care grupa carboran este legată indirect de atomul de siliciu au putut fi obținuți, chiar prin reacții de policondensare sau copolimerizare migratoare [235, 236]:

Un polimer, aparținînd primului tip de reacție rezultă din interacțiunea 1, 2 bis (oximetil) carboranului cu acidul bis(dimetilsiloxipropil) dicarbonic:



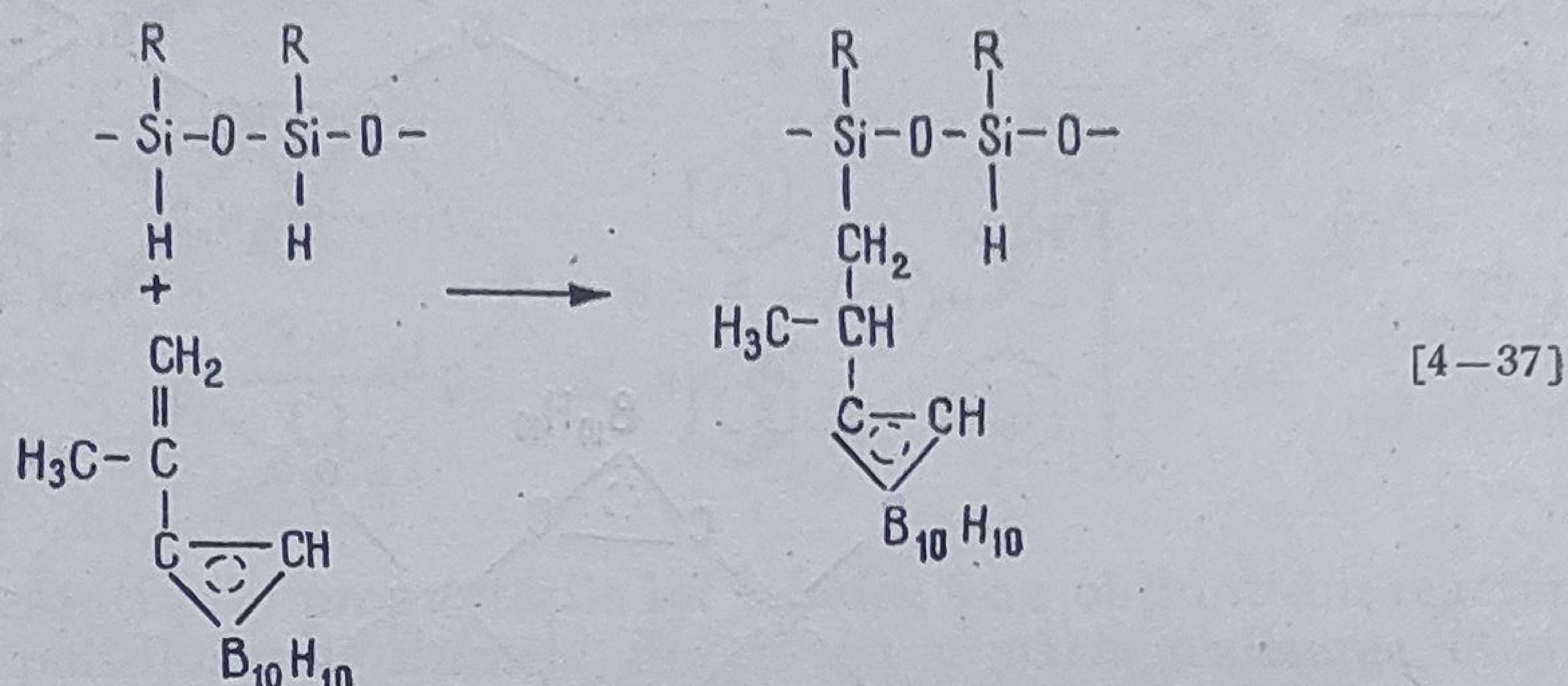
[4—35]

S-a cercetat de asemenea reacția de copolimerizare prin migrare dintre epoxipropoxipropiltrietoxisilanul cu 1, 2 bis (oximetil) carboranul. Ea decurge după următoarea schemă:



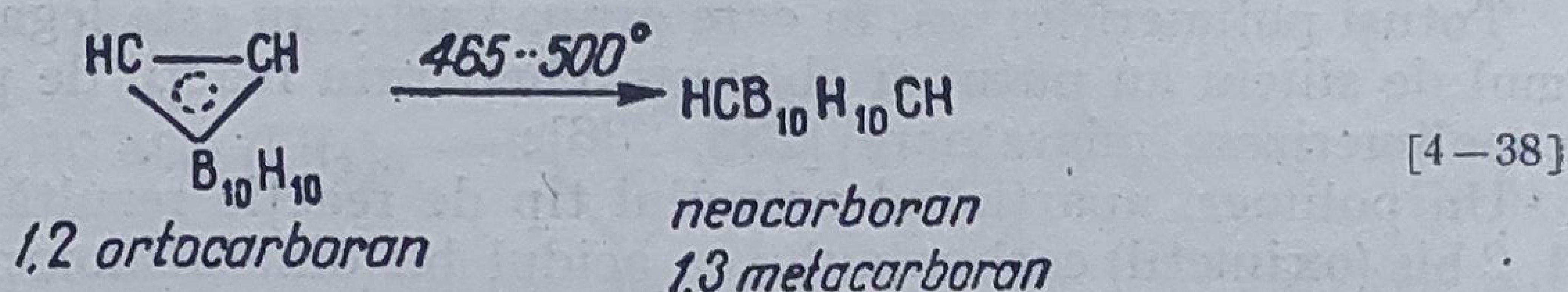
[4—36]

Literatura descrie şi compuşi macromoleculari formaţi din lanţuri principale polisiloxanice încadrate de grupe laterale carboran [237]:



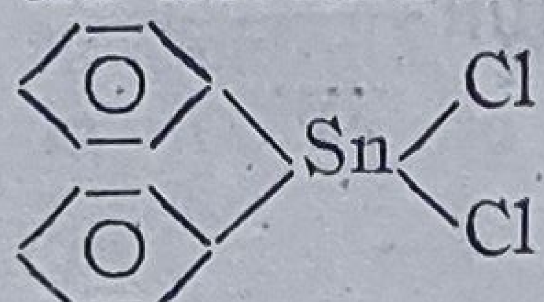
[4–37]

O nouă direcţie de lucru în domeniul polimerilor carboranici este izomerizarea carboranilor la neocarborani [238]:



[4–38]

Polimeri de forma $-[-CB_{10}H_{10}C-M(R_2)-]_n$ se pot prepara din dilitiu neocarboran şi o dihalogenură de dialchil sau metadiaril de forma:



[239]. Gradul de polimerizare este predominant influenţat de concentraţia reactanţilor putînd atinge valoarea 5750. Produsele sînt stabile în aer şi nu se descompun la temperatura de înmuiere.

4.1.2. Polimerii aluminiului

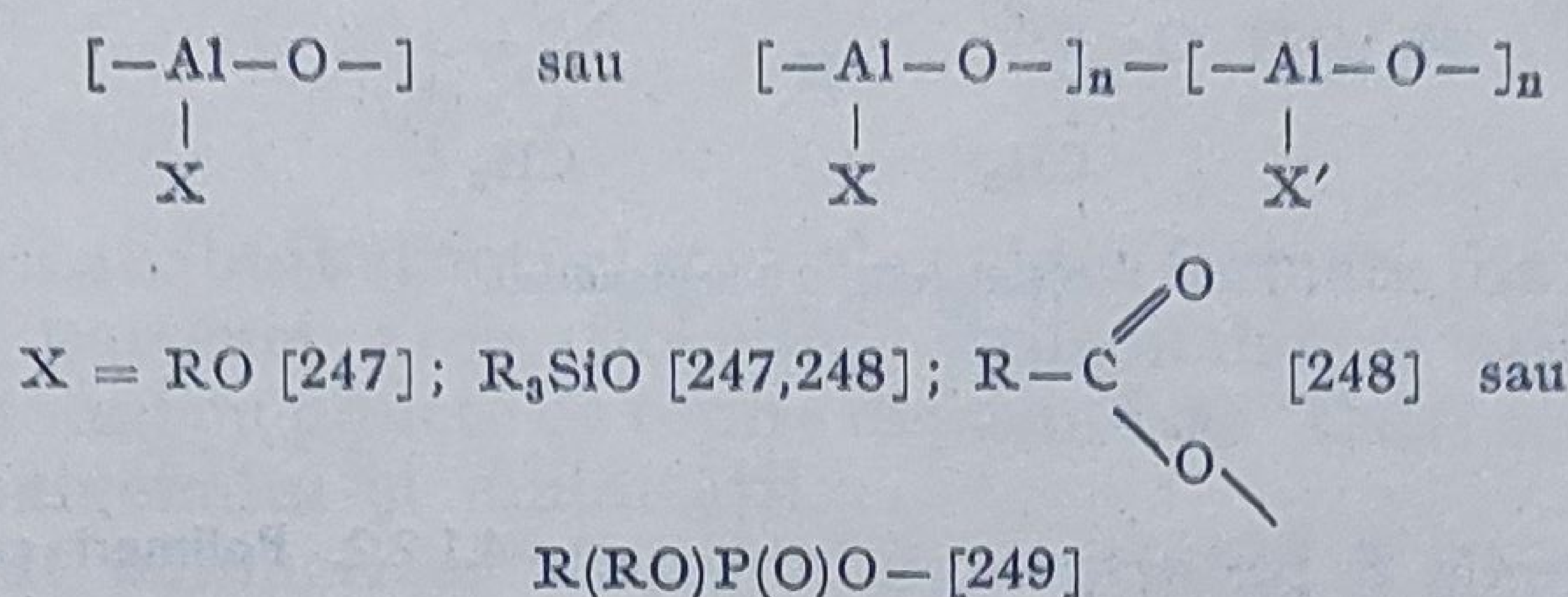
Nu se cunosc pînă în prezent compuşi macromoleculari conţinînd catene de bază formate din legături Al—Al. S-au sintetizat însă polimeri caracterizaţi prin prezenţa legăturilor Al—O sau Al—N şi deşi deocamdată produsele obţinute nu satisfac din punct de vedere al stabilităţii chimice, se desfăşoară o considerabilă activitate pentru a găsi metode perfecţionate de preparare, care să confere combinaţiilor stabilitate convenabilă.

4.1.2.1. Polimeri cu legături Al–O

Combinaţiile macromoleculare cu lanţuri de bază Al—O se obţin uşor prin reacţia alcoxizilor de aluminiu cu apă, acizi organici, amide sau dioli. Rezultă polimeri, variind ca aspect de la cel cauciucos la cel al solidelor

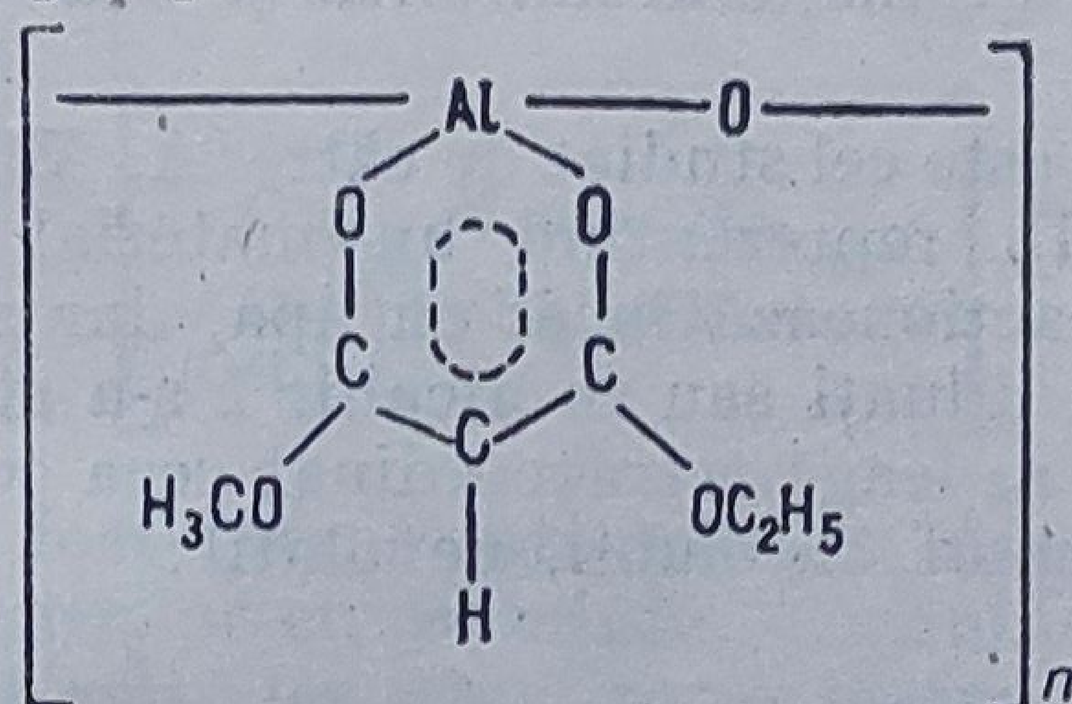
tari, sfărîmicioase, utilizabili ca lubrifianți, combustibili aditivi, agenți de reticulare. Ei au devenit apți în producerea rășinilor, cauciucurilor, vopselelor, emailurilor, lacurilor, cernelii, etc [240—246].

O condiție impusă acestor structuri este ca aluminiul ce intră în constituția lanțului principal Al—O să fie prevăzut cu substituienți fixați tricoordinat:

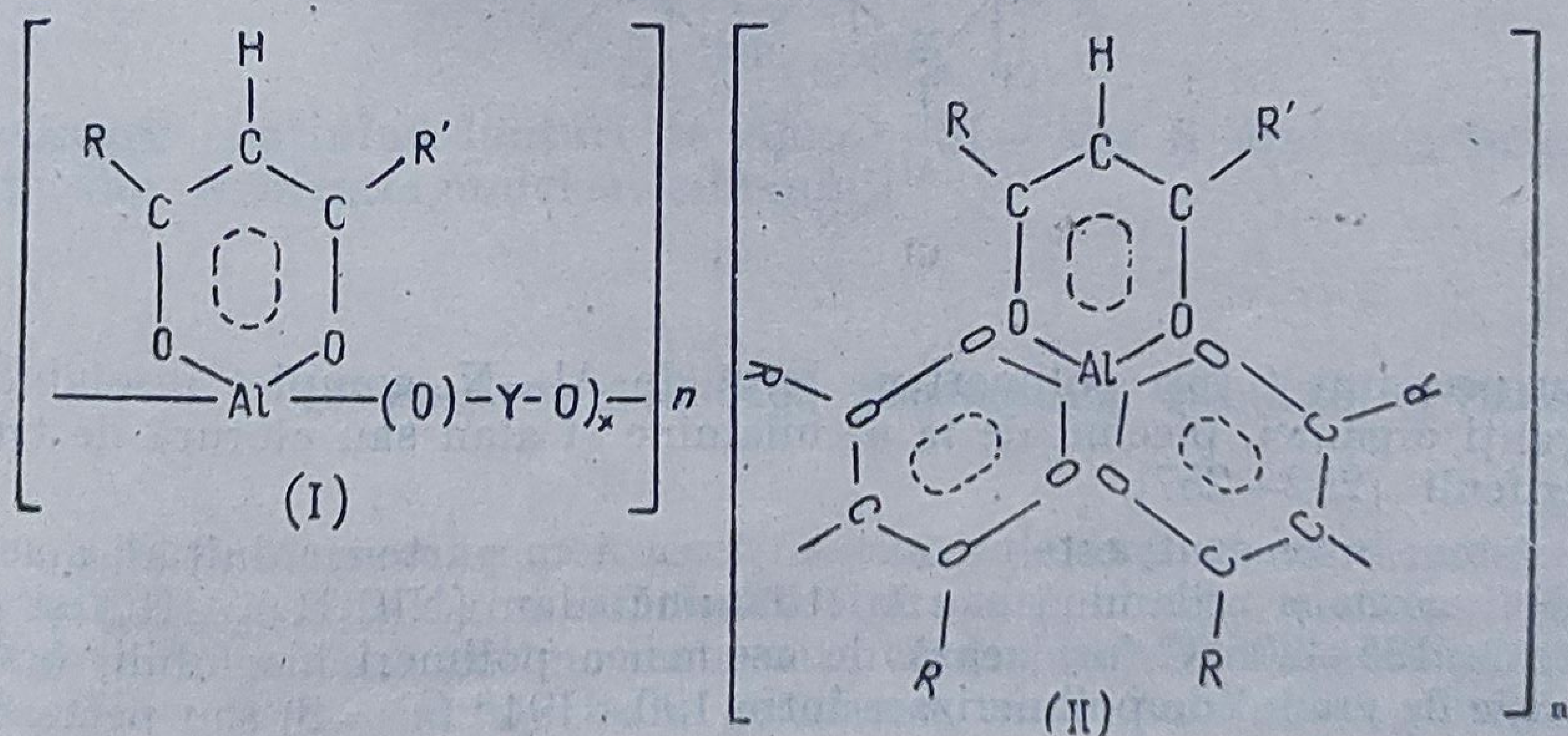


În scopul ridicării stabilității hidrolitice s-au făcut eforturi pentru obținerea compușilor de aluminiu în care acesta să se lege tetracoordinat. Polimerii rezultați au fost de tip chelat.

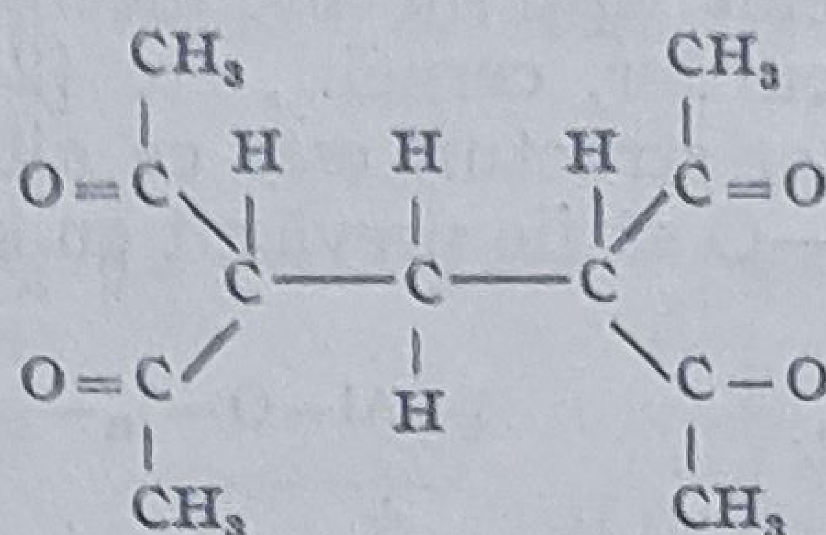
Un prim exemplu este cel în care unitatea structurală este etil-acetoacetatul de aluminiu [250]:



S-au preparat de asemenea polimeri conținînd aluminiul legat chelatic prin punți diolice (*I*), sau utilizînd liganzi de tipul 3,5 diacetil — 2,6 heptandionei (*II*) mult mai rezistenți din punct de vedere hidrolitic:



Agentul de chelare este

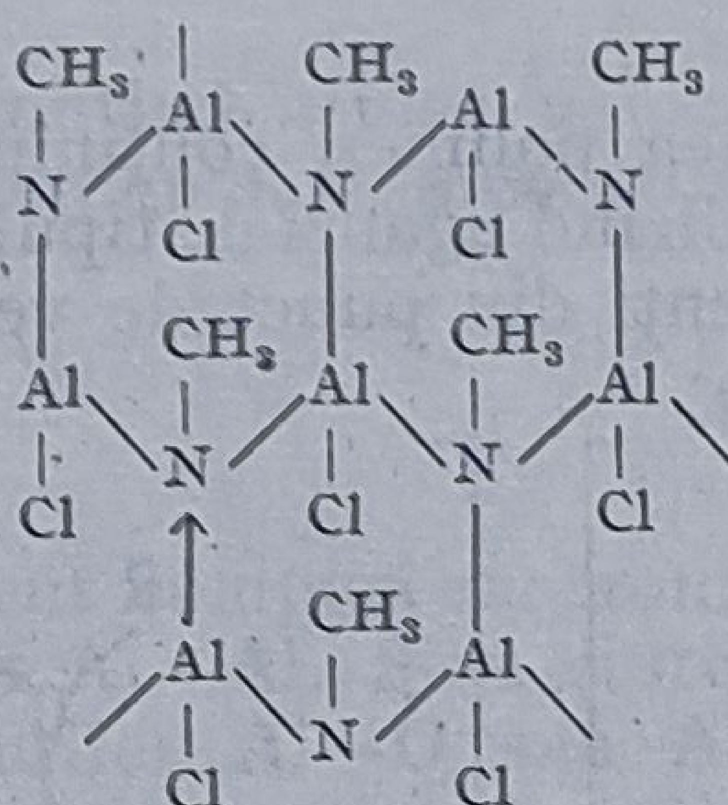


3,5-diacetil, 2,6-heptandionă

4.1.2.2. Polimeri cu legături Al–N

În scopul obţinerii polimerilor elementorganici cu lanţuri macromoleculare chimic stabile, mai ales la acţiuni hidrolitice, eforturi deosebite s-au concentrat în domeniul polimerilor conţinînd legături Al—N. Ei prezintă de regulă dificultatea de a fi instabili hidrolitic şi de a se dizolva uşor în acizi şi baze.

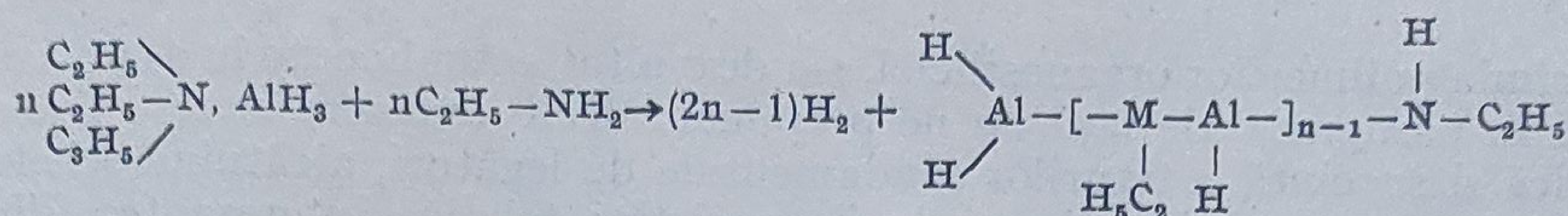
Un polimer interesant este cel studiat de către A. W. Lanbengayer [251] $[CH_3-N=Al-Cl]_n$ reprezentînd un material solid, alb, insolubil în solvenţi organici. Reacţionează încet cu apa, dar complet şi se dizolvă repede în acizi minerali diluaţi sau în alcalii. I s-a stribuit o structură în care aluminiul şi azotul se leagă tetracoordinat ceea ce este în concordanţă cu proprietăţile sale: amorf, insolubil, nevolatil:



S-au preparat totuşi polimeri pe bază de Al—N, complet insolubili în dizolvanţi organici, plecînd de la alchilamine şi alan sau clorură de trietil sau trifenil [252—257].

Un sistem interesant, este cel care utilizează ca parteneri iniţiali amestecuri de benzen şi etilamină sau trietilamină alan $[N(C_2H_5)_3AlH_3]$ şi care tratate la 195—205°C furnizează de asemenea polimeri insolubili, fuzibili în funcţie de gradul de polimerizare între 190—194° ($n = 3$) sau peste 300°

(n=35). Ambele tipuri corespund structurii : $[C_2H_5NAlH_3]_x$. Reacţia ce stă la baza obţinerii lor este [257[



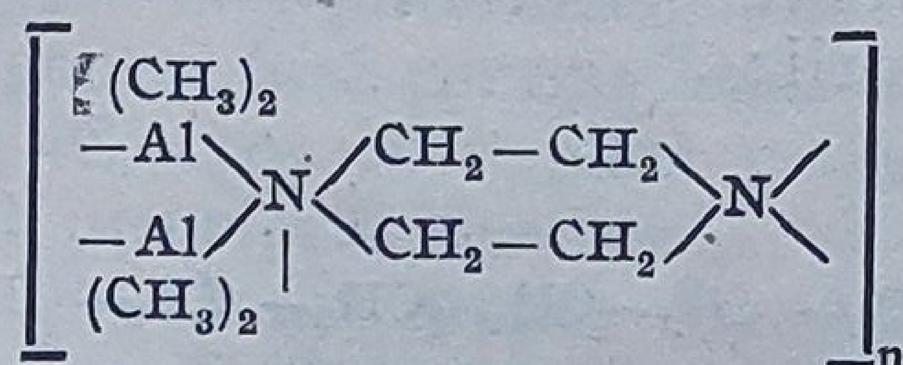
[4—39]

Acestora li s-au atribuit stucturi spaţiale cubice formate din legături Al—N.

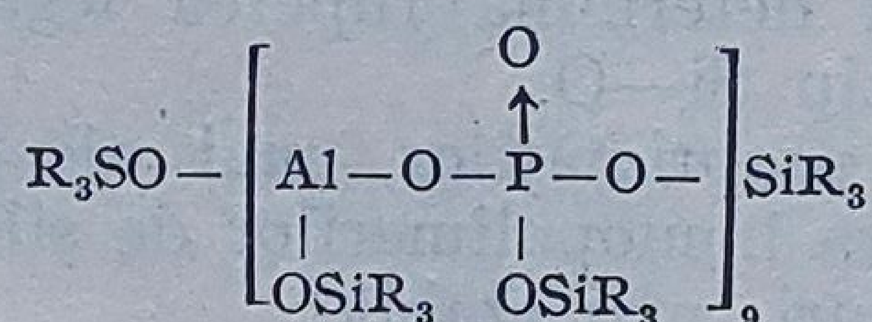
Utilizînd partenei aromatici [258[(trilenilalan şi arilamine) rezultă tetrameri cristalini cu puncte de topire depăşind 300°C dar sensibil în schimb la acţiunea oxigenului şi umidităţii.

S-au obţinut polimeri ai aluminiului, conţinînd 3 elemente în lanţul de bază, caracterizaţi prin legături Al—O—P [8], Al—O—Si— [8], Al—N—C [259].

Din ultima categorie s-au obţinut combinaţii în care unităţile Al—N se leagă prin grupe organice, dînd o unitate structurală construită pe scheletul Al—N—C, prezentînd stabilitate la acţiunea apei şi termostate în aer pînă la 200°:



Gruparea RSiO, a fost intens utilizată de Andrianov şi colab., în studiul heteropolimerilor cu aluminiu, conţinînd 3 elemente în lanţul principal şi urmărind mai ales stabilizarea legăturii Al—C. Un asemenea exemplu este [246]:



Polimerii conţinînd lanţuri de Al—O—Si— vor fi discutaţi în cadrul compuşilor elementorganici ai siliciului.

4.2. POLIMERII SILICIULUI, GERMANIULUI, STANIULUI ŞI PLUMBULUI

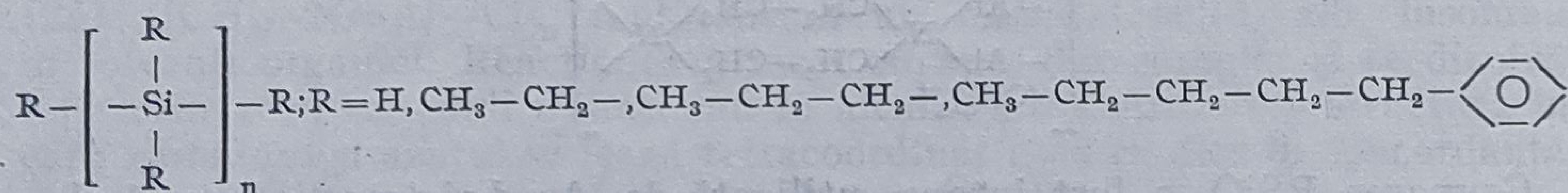
Grupa IV-a sistemului periodic, conţine cele mai multe elemente larg întrebuinţate la obţinerea diferitelor tipuri de polimeri elementorganici. Se cunosc combinaţii polimerizate care conţin următoarele elemente din grupa IV: carbon, siliciu, titan, germaniu, zirconiu, staniu, plumb.

4.2.1. Polimerii siliciului

Chimia polimerilor organosilicici, s-a dezvoltat actualmente în așa măsură, încît în paragraful de față nu ne propunem decît o trecere în revistă sistematică și succintă a tipurilor fundamentale de legături, alcătuind scheletul de bază a numeroși polimeri, cu proprietăți tehnice interesante, siliciul fiind al doilea element după carbon ai cărui polimeri au utilizări practice dintre cele mai diverse. Ei se utilizează ca soluții siliconice, uleiuri, cauciucuri și lacuri, substanțe de impregnare textilă.

Calitatea principală a acestor compuși macromoleculari este termostabilitatea lor ridicată permițînd utilizarea în instalații ce funcționează timp îndelungat la temperaturi ridicate (pînă la 260 °C).

Polimerii alcătuiți exclusiv din legături Si—Si sînt în genere produse cu masă moleculară redusă și sensibili la atacul chimic, mai ales atunci cînd conțin legături reactive Si—H. Înlocuirea acestora cu legături de tip Si—R (R — radicali organici) a favorizat reducerea susceptibilității la atacul chimic; astfel homologii inferiori ($n = 2-7$) ai dimetilsilanului sînt stabili față de acidul sulfuric concentrat, la rece, iar cei superiori ($n = 55$), devin insensibili și la acțiunea soluțiilor alcaline apoase [260, 261]. Acești polimeri corespund structurii:



Poli(difenilsilanul) insolubil, manifestă deosebită rezistență la atacul soluțiilor apoase alcaline, chiar la fierbere, în schimb suferă oxidări în prezența aerului atmosferic, lucrînd în toluen la 100° [260, 261]. Acțiunea piridinei în stare umedă determină ruperea legăturilor Si—Si transformîndu-le în legături de tip Si—O.

Pentru îmbunătățirea proprietăților, mai ales de rezistență chimică, s-a trecut la transformarea homopolimerilor de siliciu în combinații conținînd alte tipuri de legături, mai stabile.

4.2.1.1. Polimeri cu legături Si—O

Polimerii cu cea mai largă răspîndire industrială sînt cei ce conțin Si—O în lanțul principal.

Luînd în considerare calculele lui R. J. Thompson [262] rezultate din căldurile de ardere ale siloxanilor, ale lui I. S. Tannenbaum [263] determinate din cele ale silanilor, sau valorile obținute de T. Tanaka și J. T. Watase [264] din evaluarea căldurilor de ardere ale oxisilanilor organici și siloxanilor rezultă valoarea energiilor de legătură ale diferitelor tipuri de legături Si—E (tabela 27). Se pare că energia legăturii Si—C

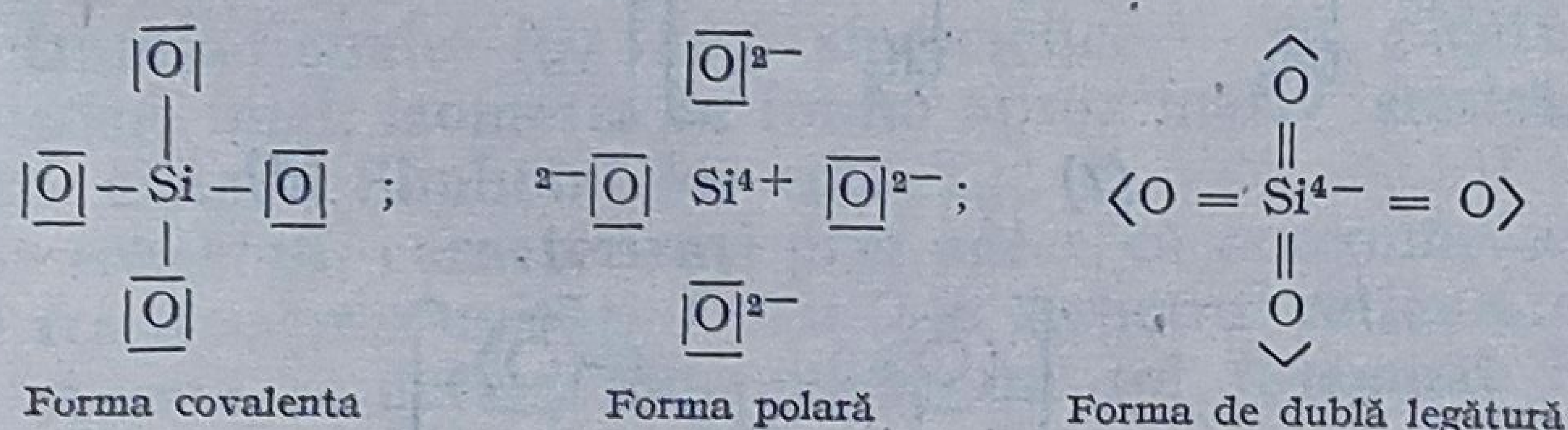
Tabela 27

Energii de legătură în kcal/mol [265]

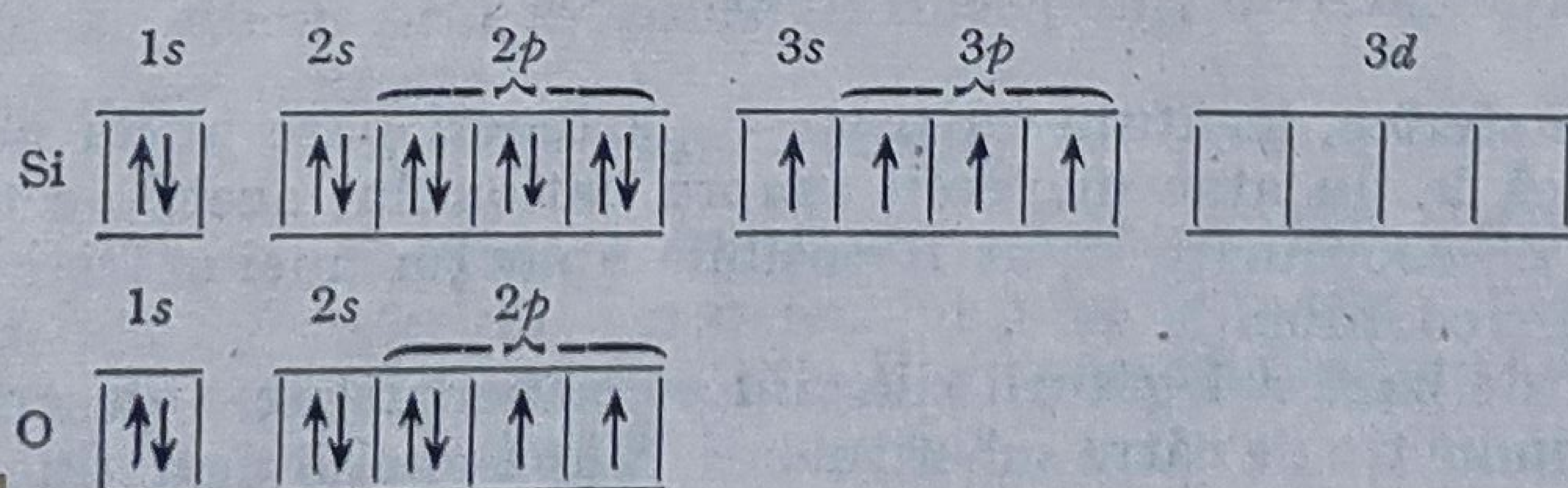
Tipul de legătură	Valori după Pauling [266]	Valori după alţi autori
Si—O	88,2	106, [266]; 117 [263]; 101—102 [264]
C—O	84,0	80,9 [266]; 64 [262]; 52—76 [263]
Si—C	69,3	75,0 [266]
Si—Si	42,2	51,3 [267]
C—C	83,1	84,9 [266]
Si—H	70,4	79,9 [267]
C—H	98,8	98,1 [266]
Si—F	129,3	147,1 [267]
C—F	105,4	102 [266]
Si—Cl	85,7	90,3 [267]
C—Cl	78,5	77,9 [266]

depinde de natura radicalilor organici fixaţi la atomul de siliciu (CH_3—Si = = 79; C_2H_5—Si = 62; C_4H_9—Si = 54 kcal/mol), iar în ceea ce priveşte legătura Si—O nu este depăşită în domeniul combinaţiilor acestui element decît de cea Si—F; dacă luăm în considerare valorile determinate de Pauling legătura C—F este mai puternică, după alte date, ea este mai slabă sau cel mult egală. În genere însă energia legăturii siloxanice este superioară legăturilor C—C şi Si—C, ceea ce explică marea afinitate a siliciului faţă de oxigen, constituind principiul dominant al chimiei siliciului.

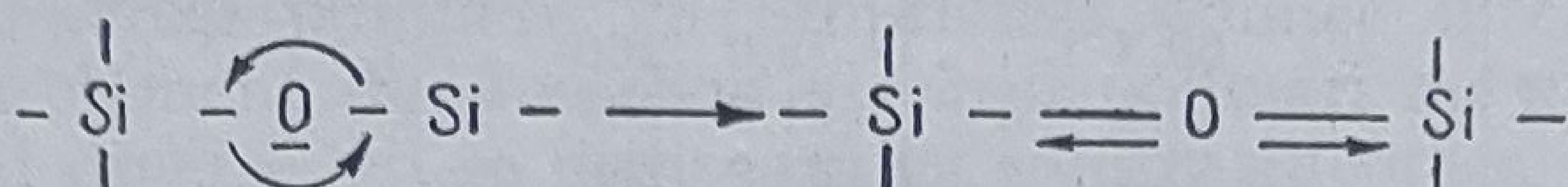
Analizînd legătura Si—O din punct de vedere electronic, se constată că distanţele nucleare Si—O sînt considerabil mai mici decît suma razelor ionice, ceea ce este valabil şi pentru poli(metilsiloxani). Pentru a explica această diferenţă se admite [265] că legătura siloxanică reprezintă o legătură de rezonanţă la formarea căreia participă trei efecte limită, care pentru complexul SiO_4 se pot reprezenta, după cum urmează:



Capacitatea atomului de siliciu, de a forma părţi de legătură dublă cu cel de oxigen are la bază aptitudinea sa de a ocupa nivelele 3*d* necomplete, aşa cum rezultă din schema orbitalilor:

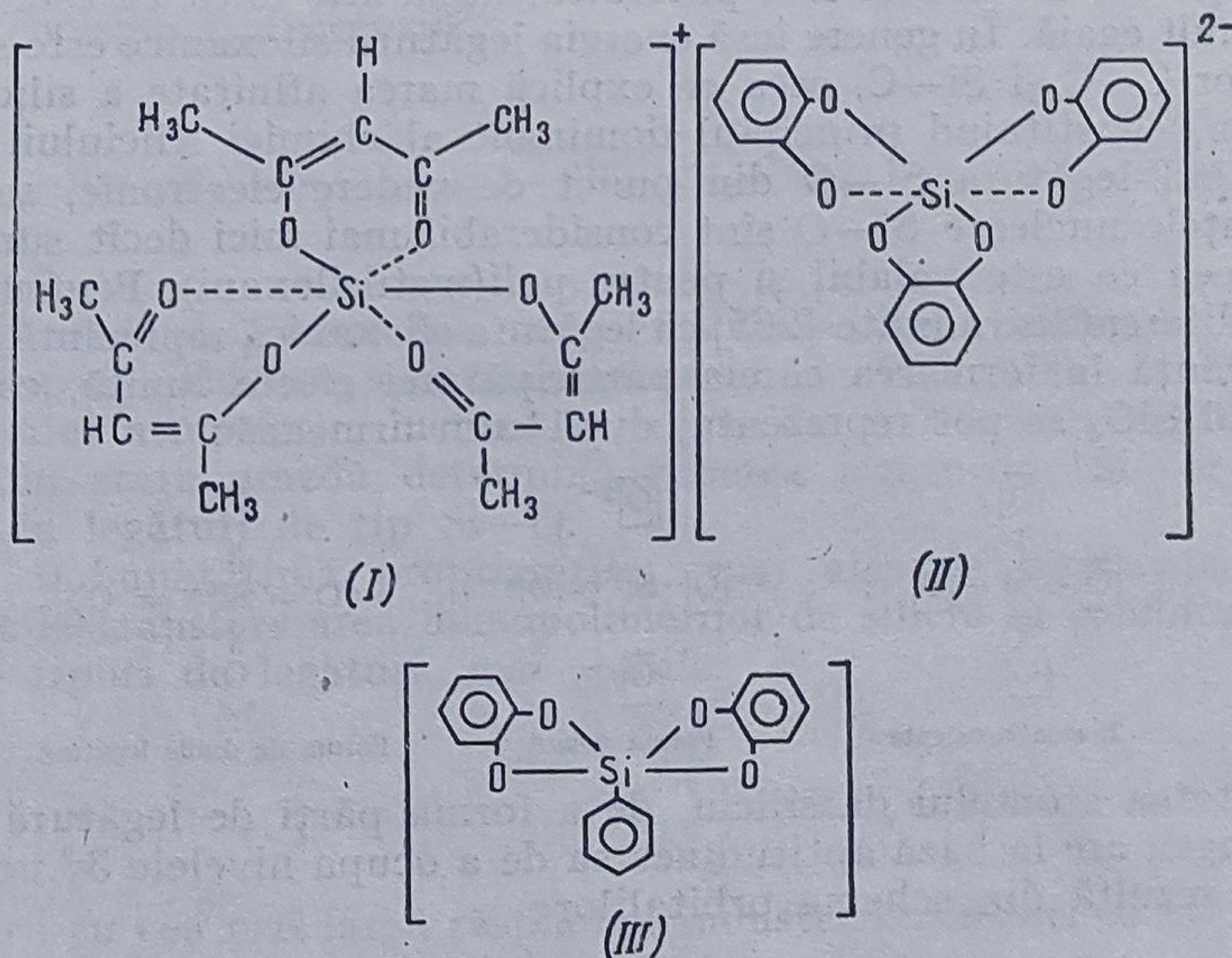


În cazul formării legăturilor cu un partener, care analog siliciului, posedă perechi de electroni neparticipanţi, nu acţionează deci numai electronii 3*s* ci şi 3*p* ai Si ca hibrid sp^3, faţă de electronii de valenţă *p* ai oxigenului, ci pot fi atrase în orbitalii 3*d* neocupaţi ai siliciului şi perechile de electroni neparticipanţi ai oxigenului:



Capacitatea de a ocupa nivelele 3*d* explică şi faptul că siliciul poate deveni penta-, respectiv hexacoordinat, pe baza legăturilor hibride sp^3d şi sp^3d^2, favorizate mai ales de parteneri puternic electronodonori.

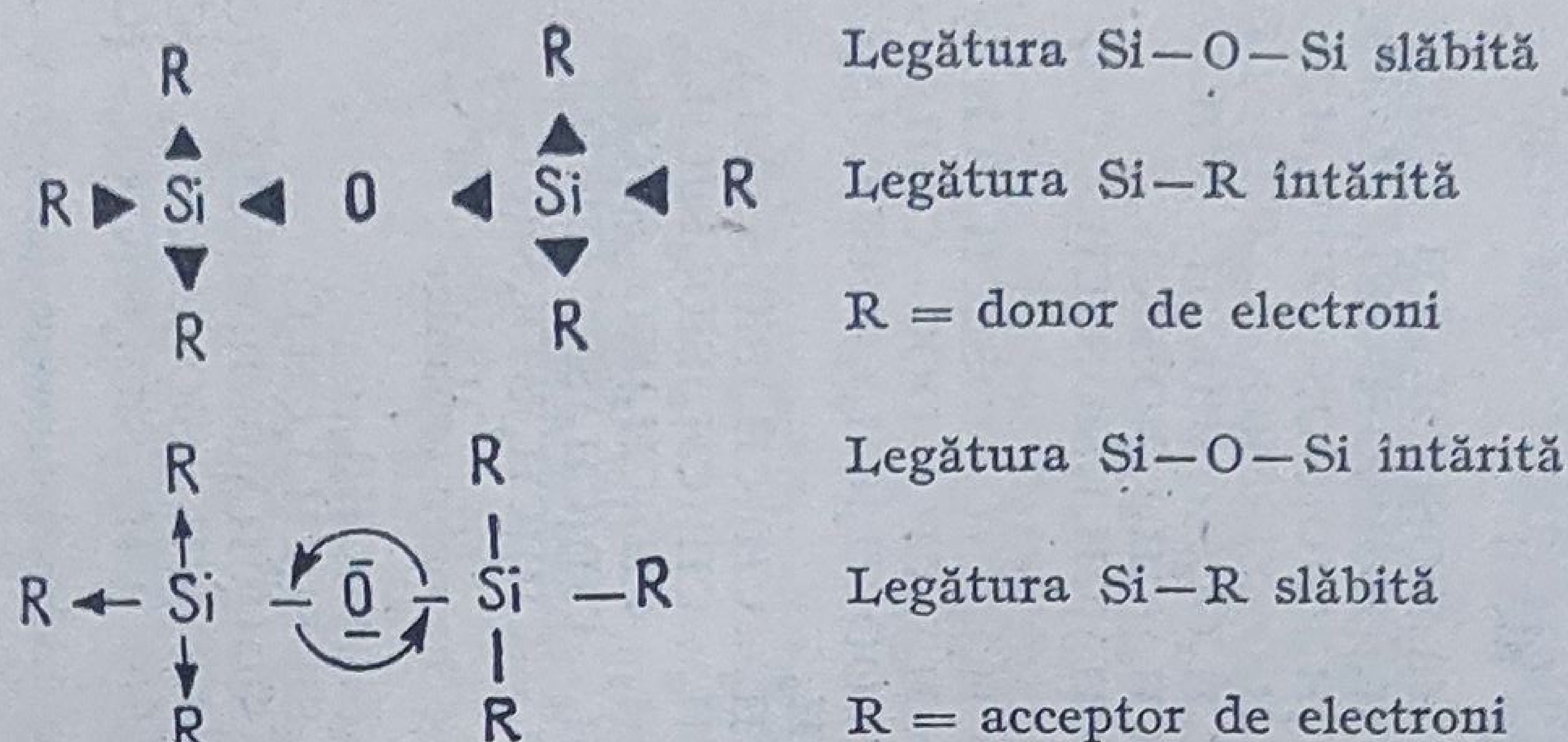
În împrejurări speciale, mai ales în combinaţii chelatice siliciul poate manifesta faţă de oxigen numărul de coordinaţie 6, ca în complexul cationic cu acetil-acetona (*I*) sau în cel anionic cu pirocatehina (*II*). În complexul cu pirocatehina atunci cînd are ca grupă substituientă restul fenilic, siliciul se prezintă pentacoordinat (*III*).


(*I*) (*II*) (*III*)

Din cauze sterice, legătura cu peste 6 parteneri pare puţin posibilă. S-a arătat însă că la un atac nucleofil asupra cationului acetil-acetonat de Si cu numărul de coordinaţie 6, ar fi posibilă apariţia unei stări intermediare cu număr de coordinaţie 7.

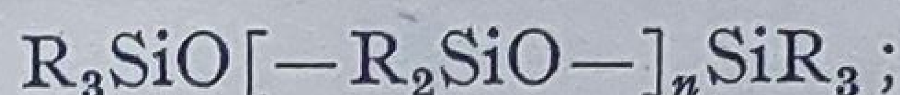
Structura de bază a legăturii siloxanice „neperturbate" descrisă mai sus se modifică inductiv de către substituienţi. După modul de acţiune al substi-

tuienților — ca donori, sau acceptori de electroni se pot reprezenta următoarele cazuri:



Compușii macromoleculari caracterizați prin legături Si—O poartă denumirea de polisiloxani sau siliconi și în funcție de structura lor se grupează în patru categorii principale:

1) *Polisiloxani liniari*, corespunzînd structural formulei



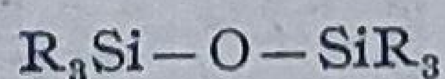
$$R_3SiO[-R_2SiO-]_nSiR_3;$$

2) *Polisiloxani ramificați*, care se dezvoltă pe un suport tri- sau tetrafuncțional, centrul de ramificare aparținînd unui lanț liniar sau unui ciclu. Ramificarea spre deosebire de reticulare nu determină o întindere esențial mai mare a moleculei;

3) *Polimeri ciclici*, constituiți din cicluri siloxanice. Unitatea lor structurală poate fi constituită din molecule monociclice formate din unități siloxanice bifuncționale, caracterizate în genere prin simbolul B_n, sau policiclice la alcătuirea cărora nu participă numai unități bifuncționale (B) ci și trifuncționale (T). În cadrul sistemelor policiclice mai apar două grupe speciale — spirociclice, cînd la formarea policiclului participă unități siloxanice tetrafuncționale (Q) sau sferociclice — la alcătuirea cărora iau parte molecule mici, izomere, de formă aproximativ sferică, constituite din mai multe cicluri. Simbolul lor este T_n;.

4) *Polimeri reticulați*, caracterizați prin aceea că macromoleculele liniare sau ciclice se reunesc prin unități T sau Q în structuri reticulate bi- sau tridimensional. Aceste structuri îndeplinesc un rol însemnat în domeniul materialelor siliconice tehnice.

4.2.1.1.1. **Poli(organosiloxani) liniari.** Moleculele organosiloxanice liniare sînt de dimensiuni foarte diferite. Lanțul cel mai scurt constă din legarea a doi atomi de siliciu prin intermediul unei punți de oxigen, caracteristică pentru hexaorganosiloxani:



$$R_3Si-O-SiR_3$$

Prin introducerea treptată a unităților siloxanice bifuncționale se obțin poli(organosiloxani) inferiori. Creșterea lanțului se poate conduce în continuare pînă la minimum 10 000 unități B, cu condiția să nu existe centre de ramificare sau reticulare de tip T sau Q.

Tipuri de poli(organosiloxani) liniari

Poli(organosiloxani) liniari nefuncționali	Poli(organoxiloxani) liniari siliciu-funcționali	Poli(organosiloxani) liniari organofuncționali
1	2	3
$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$ $(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]Si(CH_3)_3$ $(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_2Si(CH_3)_3$ $(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_3Si(CH_3)_3$ $(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_4Si(CH_3)_3$ $(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_5Si(CH_3)_3$ $(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_6Si(CH_3)_3$ $(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_7Si(CH_3)_3$ $(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_8Si(CH_3)_3$ $(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_9Si(CH_3)_3$ $(CH_3)_3SiOSi(C_2H_5)_3$ $(CH_3)_2(C_2H_5)SiOSiC_2H_5(CH_3)_2$ $(C_2H_5)_3SiOSi(C_2H_5)_3$ $(CH_3)_3SiO[CH_3(C_2H_5)SiO]Si(CH_3)_3$ $(CH_3)_3SiO[CH_3(C_2H_5)SiO]_2Si(CH_3)_3$ $(CH_3)_3SiO[CH_3(C_2H_5)SiO]_3Si(CH_3)_3$ $(CH_3)_3SiO[CH_3(C_2H_5)SiO]_4Si(CH_3)_3$ $(CH_3)_2(C_2H_5)SiO[CH_3(C_2H_5)SiO]Si-$ $-(CH_3)_2(C_2H_5)$ $(CH_3)_2(C_2H_5)SiO[CH_3(C_2H_5)SiO]_2Si-$ $-(CH_3)_2(C_2H_5)$ $(CH_3)_2(C_2H_5)SiO[CH_3(C_2H_5)SiO]_3Si-$ $-(CH_3)_2(C_2H_5)$ $(CH_3)_2(C_2H_5)SiO[CH_3(C_2H_5)SiO]_4Si-$ $-(CH_3)_2(C_2H_5)$ $(CH_3)_3SiO[(C_3H_7)_2SiO]Si(CH_3)_3$ $(C_3H_7)_3SiO[(C_3H_6)_2SiO]Si(C_3H_7)_3$ $(CH_3)_3SiO[(C_4H_7)_2SiO]Si(CH_3)_3$ $(C_6H_5)_3SiOSi(C_6H_5)_3$ $(CH_3)_2(C_6H_5)SiOSi(CH_3)_2(C_6H_5)$ $(CH_3)(C_6H_5)_2SiOSi(CH_3)_2(C_6H_5)$ $(CH_3)(C_6H_5)_2SiO[(CH_3)_2SiO]Si(CH_3)-$ $-(C_6H_5)_2$	a) Cu legături Si–Cl: $Cl[(CH_3)_2SiO)Si(CH_3)_2]Cl$ $Cl[(CH_3)_2SiO]_2Si(CH_3)_2Cl$ $Cl[(CH_3)_2SiO]_3Si(CH_3)_2Cl$ $Cl[(CH_3)_2SiO]_4Si(CH_3)_2Cl$ $Cl[(CH_3)_2SiO]_5Si(CH_3)_2Cl$ $Cl[(CH_3)(C_6H_5)SiO]Si(CH_3)-$ $-(C_6H_5)Cl$ $Cl[(CH_3)(C_6H_5)SiO]_3Si(CH_3)-$ $-(C_6H_5)Cl$ $Cl[(C_6H_5)_2SiO]_2Si(C_6H_5)_2Cl$ b) Cu legături Si–OR $CH_3O[CH_3(CH_3O)SiO]_2CH_3$ $CH_3O[CH_3(CH_3O)SiO]_3CH_3$ $CH_3O[CH_3(CH_3O)SiO]_4CH_3$ $C_2H_5O[CH_3(C_2H_5)SiO]_2C_2H_5$ $C_2H_5O[CH_3(C_2H_5O)SiO]_3C_2H_5$ $C_2H_5O[CH_3(C_2H_5O)SiO]_4C_2H_5$ $C_2H_5O[CH_3(C_2H_5O)SiO]_5C_2H_5$ $CH_3O[(CH_3)_2SiO]_2CH_3$ $CH_3O[(CH_3)_2SiO]_3CH_3$ $CH_3O[(CH_3)_2SiO]_4CH_3$ $CH_3O[(CH_3)_2SiO]_5CH_3$ $CH_3O[(CH_3)_2SiO]_6CH_3$ $CH_3O[(CH_3)_2SiO]_7CH_3$ $CH_3O[(CH_3)_2SiO]_8CH_3$ $CH_3O[(CH_3)_2SiO]_9CH_3$ $C_2H_5O[(CH_3)_2SiO]_{10}C_2H_5$ (I) (II) $(C_2H_5O)_2C_6H_5SiOSiC_6H_5-$ $-(OC_2H_5)_2$	a) Cu grupe alchil $(CH_2=CH)(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2CH=CH_2)$ $(CH_2=CH)(CH_3)(HO)SiOSi(OH)(CH_3)(CH=CH_2)$ $(CH_2=CH)(C_6H_5)(HO)SiOSi(OH)(C_6H_5)(CH=CH_2)$ $(CH_2=CH)(CH_3O)_2SiOSi(OCH_3)_2(CH=CH_2)$ $(CH_2=CH)(C_2H_5O)_2SiOSi(OC_2H_5)_2(CH=CH_2)$ $(CH_2=CH-CH_2)(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_3$ $(CH_2=CH-CH_2)(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2(CH_2-CH=CH_2)$ (I) $(CH_2=CH-CH_2)_2(CH_3)SiOSi(CH_3)(CH_2CH=CH_2)_2$ $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2(CH_2-OOC-C(CH_3)=CH_2)$ $CH_2=C(CH_3)COOCH_2(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2CH_2OOC-$ $-(CH_3)C=CH_2$ $(CH_3)_3SiO[(CH_2=CH)(CH_3)SiO]Si(CH_3)_3$ $(CH_3)_3SiO[(CH_2=CH)(CH_3)SiO]_2Si(CH_3)_3$ $(CH_3)_3SiO[(CH_2=CH)(CH_3)SiO]_3Si(CH_3)_3$ $(CH_3)SiO[(CH_2=CH)(CH_3)SiO]_4Si(CH_3)_3$ $(CH_3)9iO[(CH_2=CH)(CH_3)SiO]_5Si(CG_3)_3$ b) Cu grupe halogen-organice $(ClCH_2)(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_3$ $(ClCH_2)(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2CH_2Cl$ $(ClCH_2)(CH_3)_2SiO[(CH_3)_2SiO]_3Si(CH_3)_2-(CH_2Cl)$ $(ClCH_2)(CH_3)_2SiO[(CH_3)_2SiO]_4Si(CH_3)_2-(CH_2Cl)$ $(ClCH_2)(CH_3)_2SiO[(CH_3)_2SiO]_5Si(CH_3)_2-(CH_2Cl)$ c) Cu grupe hidroxiorganice (esteri) $(HOCH_2)(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2CH_2OH$ $(CH_3COOCH_2)(CH_3)_2SiO(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2-$ $-(CH_2OOCCH_3)$ d) Cu grupe aminoaromatice $(H_2NCH_2)(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2(CH_2NH_2)\cdot 2HCl$ $(H_2NCH_2)(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2(CH_2-CH_2-NH_2)$

$(CH_3)(C_6H_5)_2SiO[(CH_3)(C_6H_5SiO]Si-$
$(CH_3)(C_6H_5)_2$
$(CH_3)SiO[(CH_2=CH)(CH_3SiO]_5Si(CH_3)_3$
$(C_6H_5)_3SiOSi(CH_3)_3$
$(CH_3)(C_6H_5)_2SiOSi(CH_3)(C_6H_5)_2$
$(C_6H_5)_3SiOSi(CH_3)_2(C_6H_5)$
$(C_6H_5)_3SiOSi(CH_3)(C_6H_5)_2$
$C_2H_5(C_6H_5)_2SiOSiC_2H_5(C_6H_5)_2$
$(CH_3)_3SiO[CH_3(C_6H_5)SiO]Si(CH_3)_3$
$(CH_3)_3SiO[CH_3(C_6H_5)SiO]_3Si(CH_3)_3$
$(CH_3)_3SiO[(C_6H_5)_2SiO]Si(CH_3)_3$
$(CH_3)_3SiO[(C_6H_5)_2SiO]_2Si(CH_3)_3$
$(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]Si(CH_3)_2(C_6H_5)$
$(CH_3)_2(C_6H_5)SiO[(CH_3)_2SiO]Si-$
$-(CH_3)_2(C_6H_5)$
$(CH_3)_2(C_6H_5)SiO[(CH_3)(C_6H_5)SiO]-$
$-Si(CH_3)_2(C_6H_5)$
$(CH_3)_2(C H_5)SiO[(C_6H_5)SiO](CH_3)_2-$
$-(C_6H_5)$

(III)
(IV)
$i\text{-}C_3H_7O[(CH_3)_2SiO]_2i\text{-}C_3H_7$
$i\text{-}C_3H_7O[(CH_3)_2SiO]_3i\text{-}C_3H_7$
$i\text{-}C_3H_7O[(CH_3)_2SiO]_3i\text{-}C_3H_7$
$i\text{-}C_3H_7O[(CH_3)_2SiO]_4i\text{-}C_3H_7$
$i\text{-}C_3H_7O[(CH_3)_2SiO]_5i\text{-}C_3H_7$
$C_4H_9O[(CH_3)_2SiO]_3C_4H_9$
$C_6H_5O[(CH_3)_2SiO]_2C_6H_5$
$C_6H_5O[(CH_3)_2SiO]_3C_6H_5$
$C_6H_5O[(CH_3)_2SiO]_4C_6H_5$
$C_6H_5O[(CH_3)_2SiO]_5C_6H_5$
$C_6H_5O[(CH_3)_2SiO]_7C_6H_5$
$C_6H_5O[(CH_3)_2SiO]_6C_6H_5$
$C_6H_5O[(CH_3)_2SiO]C_6H_5$

c) Cu legături Si—H

$H(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_3$
$H(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2H$
$H_2(CH_3)SiOSi(CH_3)H_2$
$H(CH_3)_2SiO[CH_3Si(H)O]\ Si(CH_3)_2H$ $n = 0 + 3$
$(CH_3)_3SiO[CH_3Si(H)O]\ Si(CH_3)_3$ $n = 0 - 5$

d) Cu legături Si—OH

$HO[CH_3)_2SiO]\ H$ $n = 2 - 9$
$HO[(CH_3)C_6H_5SiO]_2H$
$HO[(C_6H_5)_2SiO]\ H$ $n = 2 - 4$

$[H_2N(CH_2)_4[(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2](CH_2)_4NH_2]$

e) Cu grupe carboxiorganice (esteri)

$HOOCCH_2CH_2(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2CH_2CH_2COOH$
$HOOC(CH_2)_3(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2(CH_2)_3COOH$
$(p\text{-}HOOC_6H_4)(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2(p\text{-}C_6H_4COOH)$
$[p\text{-}HOOCC_6H_4)(C_6H_5)_2SiOSi(CH_3)_2]_2O$
$C_2H_5OOC(CH_2)_2(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2(CH_2)_2-COOC_2H_5$
$C_2H_5OOC(CN)CHCH_2(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2CH_2CH-$
$-(CN)COOC_2H_5$
$(p\text{-}CH_3-OOCC_6H_4)(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2-$
$-(p\text{-}C_6H_4COOCH_3)$
$[p\text{-}CH_3-OOCC_6H_4)(C_6H_5)_2SiOSi(CH_3)_2]_2O$

f) Cu grupe cianoorganice

$(NCCH_2)(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_3$
$(p\text{-}NCC_6H_4)(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2(p\text{-}C_6H_4CN)$

g) Cu grupe epoxiorganice

$CH_2-C(CH_3)(CH_2)-CH_2(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_3$
\O/

$CH_2-CH-(CH_2)_2(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_3$
\O/

/O\
$CH_2-CH-(CH_2)_2(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2-(CH_2)_2-$
$-CH-CH_2$
\O/

$CH_2-CH-CH_2O(CH_2)_3(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_3$
\O/

$CH_2-CH-CH_2O(CH_2)_3(CH_3)C_6H_5)SiOSi-$
\O/
$-(C_6H_5)(CH_3)(CH_2)_3OCH_2-CH-CH_2$
\O/

$(I) = C_2H_5O(CH_3)_2SiO[(C_6H_5)_2SiO(CH_3)_2SiO]C_2H_5$
$(II) = C_2H_5O(CH_3)_2SiO[(C_6H_5)_2SiO(CH_3)_2SiO]_2C_2H_5$
$(III) = (C_2H_5O)_2(C_6H_4)SiO[(C_2H_5O)(C_6H_5)SiO]Si(C_6H_5)(OC_2H_5)_2$
$(IV) = (C_2H_5O)_2(C_6H_5)SiO[(C_2H_5O)(C_6H_5)SiO]_2Si(C_6H_5)(OC_2H_5)_2$

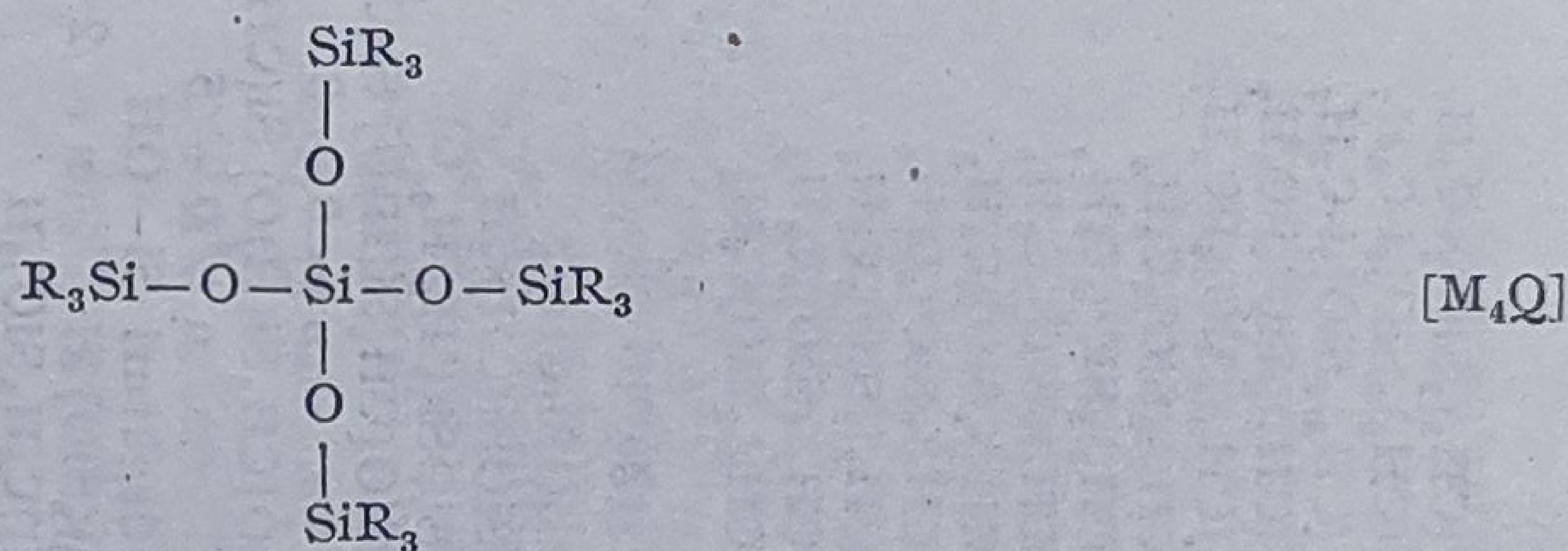
În tabela 28 se pot urmări cîteva tipuri mai reprezentative de poli(organosiloxani) liniari, nefuncţionali, siliciu-funcţionali sau organofuncţionali.

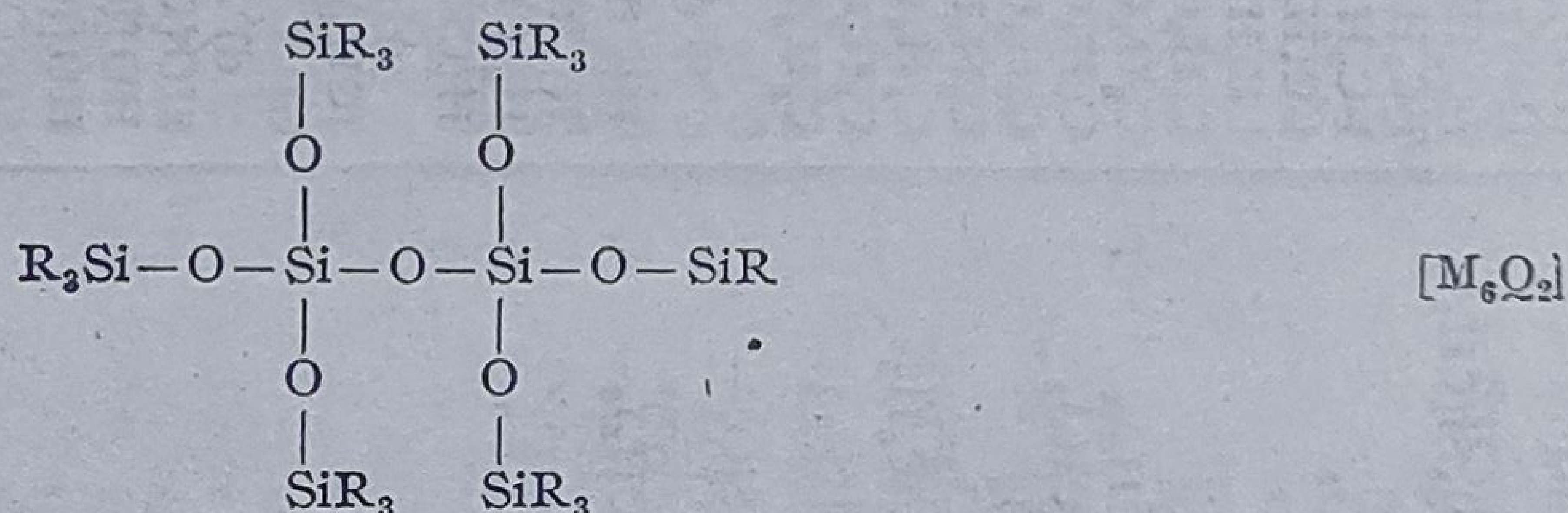
Comportarea fizico-chimică a poli(organosiloxanilor) liniari este în mare măsură determinată de natura substituienţilor organici prezenţi la atomul de siliciu, care pot fi alifatici sau aromatici. Corespunzător importanţei lor tehnice au fost cercetaţi deosebit de amănunţit polimeri metil- şi fenil substituiţi, cu grupări metilice şi fenilice alăturate, cianalchilice, fluoroalchilice.

Poli(organosiloxanii) liniari caracterizaţi prin substituienţi alifatici la atomul de siliciu se prezintă ca substanţe lichide la temperatura camerei, cei aromatici substituiţi sînt solide, iar cei mixt substituiţi prezintă proprietăţi intermediare, corespunzătoare numărului şi naturii substituienţilor între cele două tipuri extreme.

4.2.1.1.2. **Poli(organosiloxani) ramificaţi.** Se cunoaşte un număr relativ mic de siloxani organici oligomeri, cu structura definită, la care se pot studia principiile ramificării şi urmările sale asupra însuşirilor fizico-chimice.

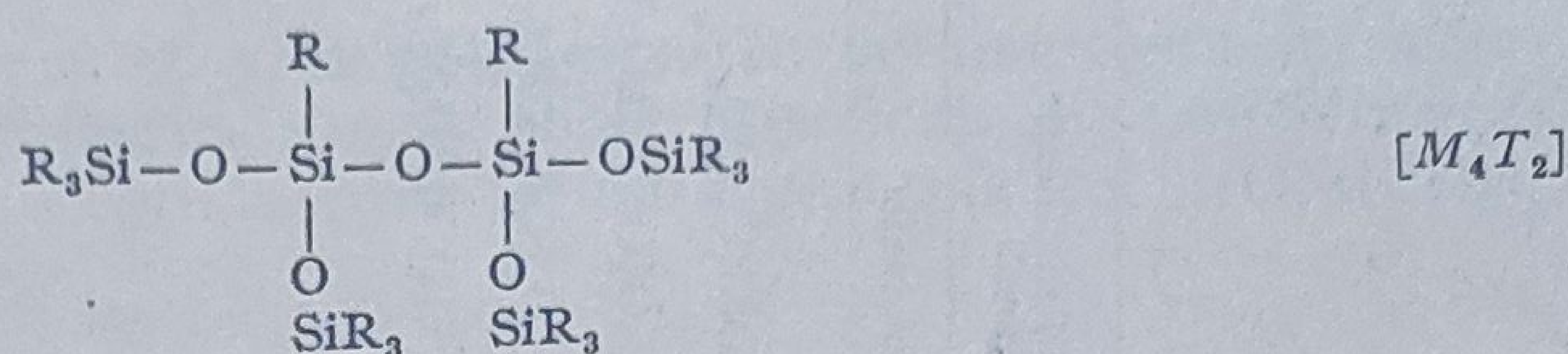
Polimerii ramificaţi se caracterizează prin lanţuri principale tetra-(Q) sau trifuncţionale (T), corespunzînd tipului structural M_nQ şi M_6Q_2:

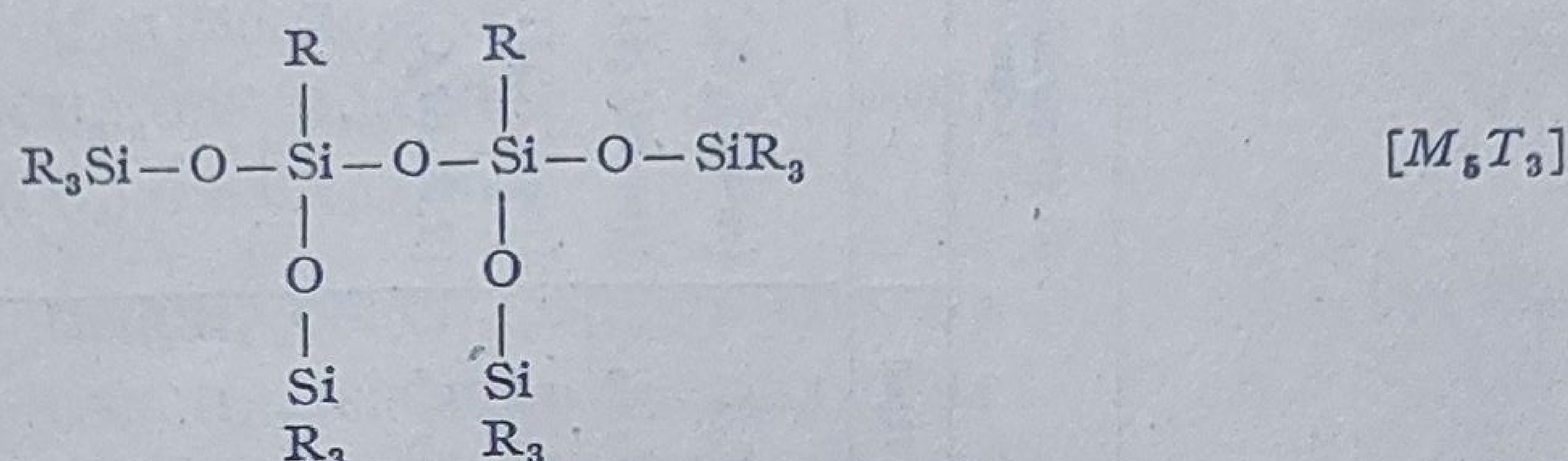


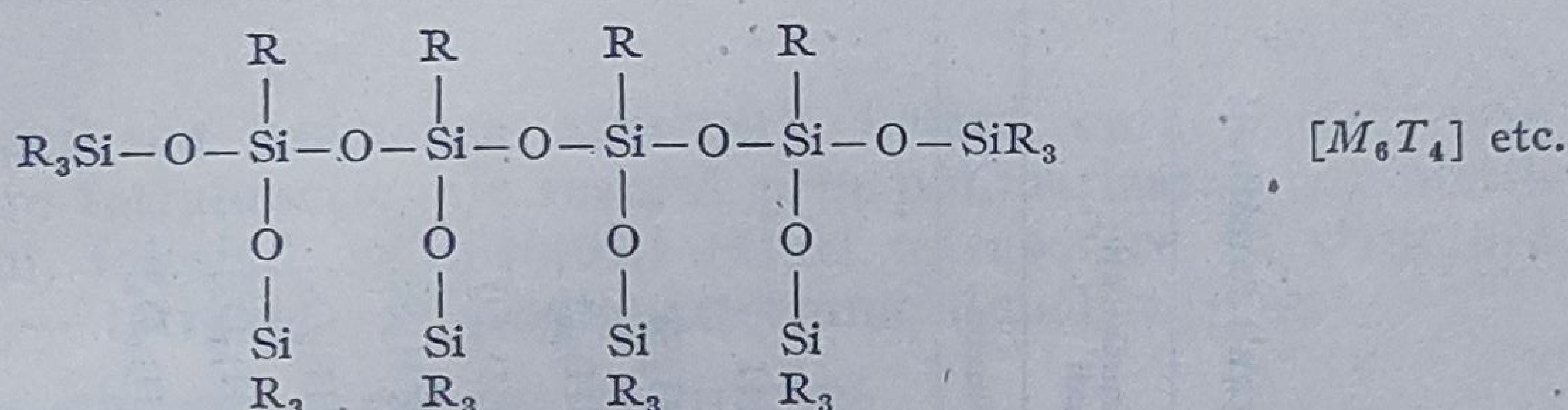


Siloxanii inferiori care conţin unităţi T şi M pot fi reprezentaţi prin formula generală $M_{n+2}T_n$. Ei se apropie de poli(organosiloxanii) liniari, din care pot fi derivaţi prin înlocuirea unităţilor B, cu combinaţii tot bifuncţionale de tip $[MT]$.

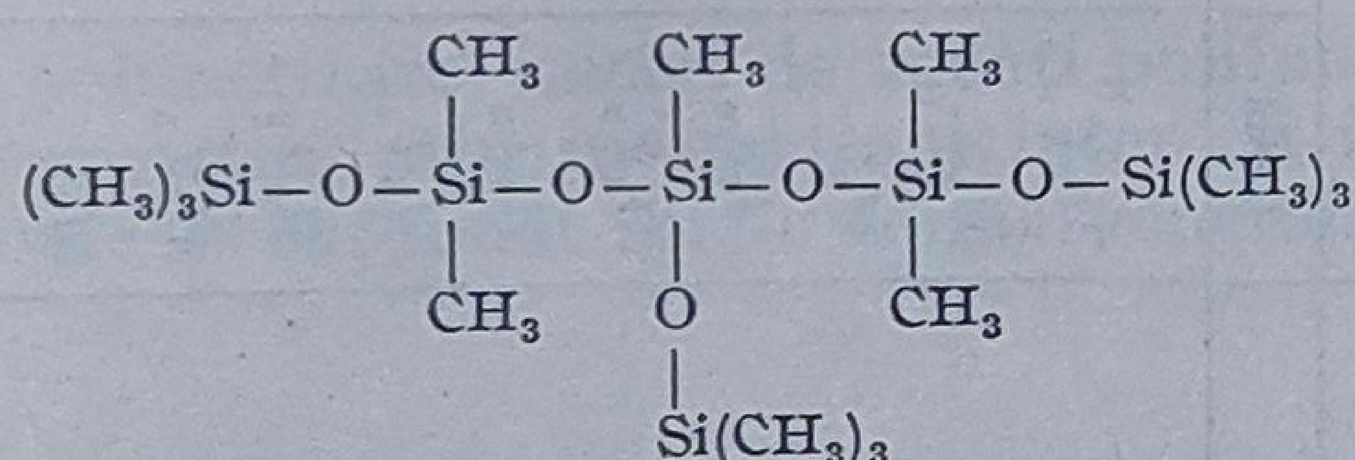








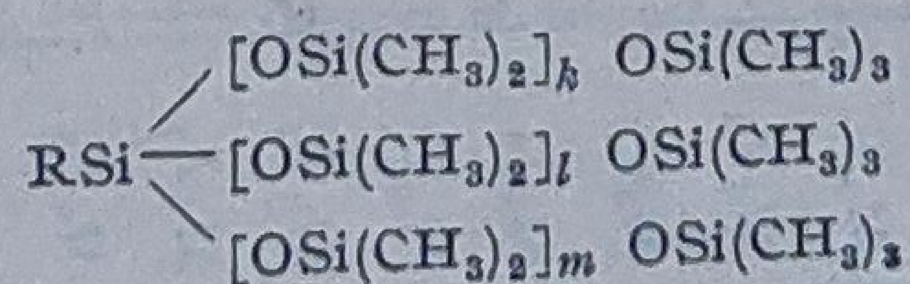
În afară de acești compuși caracterizați prin ramificare maximă, se pot obține și alții ce posedă doar din loc în loc cîte o ramificație ; ei se exprimă prin formula generală $MB_m[TM]_nM$ cînd $m = 2$ și $n = 1$ obținem un poli (organosiloxan) de forma :



Pînă în prezent există un material documentar cu totul redus, referitor la poli(organosiloxanii) ramificați inferiori cu grupe siliciu- sau organofuncționale. Cîteva exemple se pot urmări în tabela 29.

Contribuții recente la dezvoltarea acestui domeniu aduce K. A. Andrianov care sintetizează noi poli(organosiloxani) caracterizați prin trei și patru centre de ramificare [268].

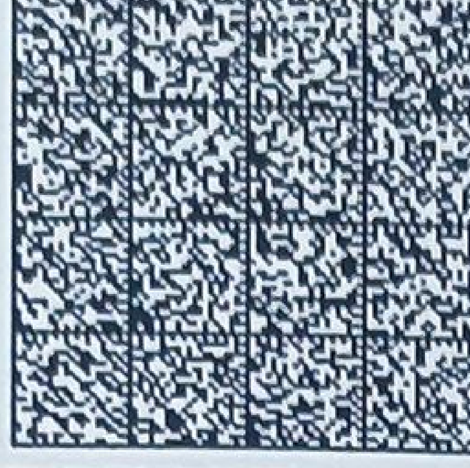
Astfel, el comunică prepararea poli(dimetilsiloxanilor), avînd structură ramificată și corespunzînd formulei generale :



I. Componenta prescriere

Serie NISLDK Numar 172327

☐ MF
☒ AMBULATORIU
☐ SPITAL
☐ ALTELE .....



1. Unitate medicala CENTRUL DE MEDICINA DE FAMILIE SRL

Adresa Iaşi, MOARA DE FOC, nr. 1, jud. IASI

CUI 16950031 ROMANIA

CAS/Contract - conventie CAS-IS / 3713

Telefon / Fax medic prescriptor (cu prefixul de tara): 0040371000404

Email medic prescriptor: lauranistor2005@yahoo.com

2. Asigurat FO/RC 4034

Nume FANTANARU

Prenume NECULAI

CID/CNP CE PASS 4 0 1 3 7 4 6 4 7 7 6 8 4 8 5 3 7 3 1 4

Data nasterii 01.12.1951

Sexul ☒ M ☐ F Cetatenia R O

☐ Salariat
☐ Co-asigurat
☐ Liber profesionist
☐ Copil (<18 ani)
☐ Elev / Ucenic / Student (18 - 26 ani)
☐ Gravida / Lehuza
☐ Pensionar
☐ Veteran
☐ Lista B 90%

☐ Revolutionar
☒ Handicap
☐ PNS
☐ Ajutor social
☐ Somaj
☐ Personal contractual
☐ Card european (CE)
☐ Acorduri internationale
☐ Alte categorii ....

3. PNS ....

4. Data prescriere 28.12.2023

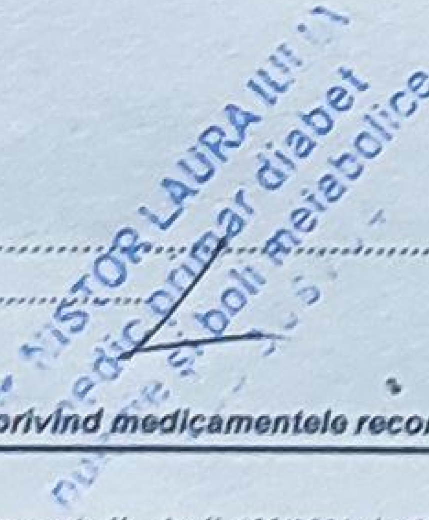
Pozitia	Cod diag.	Tip diag.	Tip prescr.	Denumire comuna internationala / Denumire comerciala / Forma Farmaceutica / Concentratie	D.S	Cantitate (UT)	Numar zile tratament	% Pret ref.	Lista
1	485	C	C	VESSEL DUE F 250 ULS/SULODEXIDUM /CAPS. MOI/2 50ULS	2/zi	180 (o suta optzeci)	90	100	B
2	289	C	C	ROSUVASTATINUM /COMPR. FILM./20MG	1/zi	90 (nouazeci)	90	100	B

Poz	5.Justificare medicala prescriere denumire comerciala
1	PRODUS BIOLOGIC

Nume si parafa medic prescriptor

NISTOR LAURA-IULIA / 908754

Semnatura medic prescriptor ....



Foloseşte-ţi drepturile!
Alege sa fii corect informat!
La întocmirea reţetei, solicită medicului precizări privind medicamentele recomandate

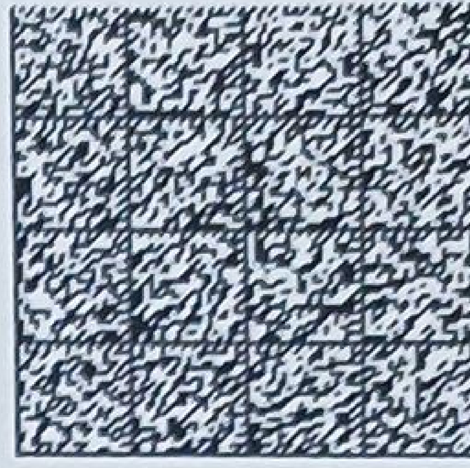
Acest document a fost generat si semnat electronic conform prevederilor legii 455/2001 si a HG 1259/2001 de catre Laura-Iulia Nistor cu certificatul numarul 220D68F3162E90A2B92E7F01 din data 21.06.2023 emis de certSIGN Qualified CA - furnizor de servicii de certificare acreditat conform legii

Acest document a fost imprimat folosind aplicaţia PharmEc CabiNet V6.1.457 - 27/12/2023 dezvoltată de Cegedim RX

I. Componenta prescriere

Serie NISLDK Numar 172327

☐ MF
☒ AMBULATORIU
☐ SPITAL
☐ ALTELE .....



1. Unitate medicala CENTRUL DE MEDICINA DE FAMILIE SRL

Adresa Iaşi, MOARA DE FOC, nr. 1, jud. IASI

CUI 16950031 ROMANIA

CAS/Contract - conventie CAS-IS / 3713

Telefon / Fax medic prescriptor (cu prefixul de tara): 0040371000404

Email medic prescriptor: lauranistor2005@yahoo.com

2. Asigurat FO/RC 4034

Nume FANTANARU

Prenume NECULAI

CID/CNP CE PASS 4 0 1 3 7 4 6 4 7 7 6 8 4 8 5 3 7 3 1 4

Data nasterii 01.12.1951

Sexul ☒ M ☐ F Cetatenia R O

☐ Salariat
☐ Co-asigurat
☐ Liber profesionist
☐ Copil (<18 ani)
☐ Elev / Ucenic / Student (18 - 26 ani)
☐ Gravida / Lehuza
☐ Pensionar
☐ Veteran
☐ Lista B 90%

☐ Revolutionar
☒ Handicap
☐ PNS
☐ Ajutor social
☐ Somaj
☐ Personal contractual
☐ Card european (CE)
☐ Acorduri internationale
☐ Alte categorii ....

3. PNS ....

4. Data prescriere 28.12.2023

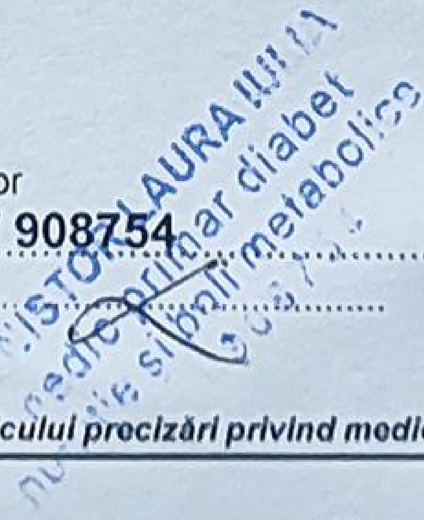
Pozitia	Cod diag.	Tip diag.	Tip prescr.	Denumire comuna internationala / Denumire comerciala / Forma Farmaceutica / Concentratie	D.S	Cantitate (UT)	Numar zile tratament	% Pret ref.	Lista
1	485	C	C	VESSEL DUE F 250 ULS/SULODEXIDUM /CAPS. MOI/2 50ULS	2/zi	180 (o suta optzeci)	90	100	B
2	289	C	C	ROSUVASTATINUM /COMPR. FILM./20MG	1/zi	90 (nouazeci)	90	100	B

Poz	5.Justificare medicala prescriere denumire comerciala
1	PRODUS BIOLOGIC

Nume si parafa medic prescriptor

NISTOR LAURA-IULIA / 908754

Semnatura medic prescriptor ....



Foloseşte-ţi drepturile!
Alege sa fii corect informat!
La întocmirea reţetei, solicită medicului precizări privind medicamentele recomandate

Acest document a fost generat si semnat electronic conform prevederilor legii 455/2001 si a HG 1259/2001 de catre Laura-Iulia Nistor cu certificatul numarul 220D68F3162E90A2B92E7F01 din data 21.06.2023 emis de certSIGN Qualified CA - furnizor de servicii de certificare acreditat conform legii

Acest document a fost imprimat folosind aplicaţia PharmEc CabiNet V6.1.457 - 27/12/2023 dezvoltată de Cegedim RX

I. Componenta prescriere

Serie **NISLDK** Numar **172326**

☐ MF
☒ AMBULATORIU
☐ SPITAL
☐ ALTELE ....

1. Unitate medicala **CENTRUL DE MEDICINA DE FAMILIE SRL**

Adresa **Iaşi, MOARA DE FOC, nr. 1, jud. IASI**

CUI **16950031** **ROMANIA**

CAS/Contract - conventie **CAS-IS / 3713**

Telefon / Fax medic prescriptor (cu prefixul de tara): **0040371000404**

Email medic prescriptor: **lauranistor2005@yahoo.com**

2. Asigurat FO/RC **4034**

Nume **FANTANARU**

Prenume **NECULAI**

CID/CNP CE PASS **4 0 1 3 7 4 6 4 7 7 6 8 4 8 5 3 7 3 1 4**

Data nasterii **01.12.1951**

Sexul ☒ M ☐ F Cetatenia **R O**

☐ Salariat ☐ Co-asigurat ☐ Liber profesionist ☐ Copil (<18 ani) ☐ Elev / Ucenic / Student (18 - 26 ani) ☐ Gravida / Lehuza ☒ Pensionar ☐ Veteran ☐ Lista B 90%

☐ Revolutionar ☐ Handicap ☐ PNS ☐ Ajutor social ☐ Somaj ☐ Personal contractual ☐ Card european (CE) ☐ Acorduri internationale ☐ Alte categorii ....

3. PNS 5

4. Data prescriere **28.12.2023**

Pozitia	Cod diag.	Tip diag.	Tip prescr.	Denumire comuna internationala / Denumire comerciala / Forma Farmaceutica / Concentratie	D.S	Cantitate (UT)	Numar zile tratament	% Pret ref.	Lista
1	242	C	C	DAPAGLIFLOZINUM /COMPR. FILM./10MG	1/ZI	90 (nouazeci)	90	100	C2
2	241	C	C	TRESIBA 100 unitati/ml/INSULINUM DEGLUDEC /SOL.INJ. IN STILOU INJECTOR PREUMPLUT/100 UI/ML	cf.sc	4 (patru)	90	100	C2
3	242	C	C	METFORMINUM /COMPR. FILM./1000MG	2/ZI	180 (o suta optzeci)	90	100	C2
4	241	C	C	Teste de automonitorizare a glicemiei pentru bolnavii cu diabet zaharat/FARA DCI /FARA FORMA/FARA CONCENTRATIE	cf.rc	100 (o suta)	90	100	C2

Poz	5.Justificare medicala prescriere denumire comerciala
2	PRODUS BIOLOGIC
4	FARA DCI/FARA FORMA/FARA CONCENTRATIE

Nume si parafa medic prescriptor
NISTOR LAURA-IULIA / 908754

Semnatura medic prescriptor ....

Foloseşte-ţi drepturile!
Alege sa fii corect informat!
La întocmirea reţetei, solicită medicului precizări privind medicamentele recomandate

Acest document a fost înregistrat cu nr. 13225931469202 / 28.12.2023 în Sistemul Informatic pentru Prescripţia Electronică al CNAS.

Acest document a fost generat si semnat electronic conform prevederilor legii 455/2001 si a HG 1259/2001 de catre: Laura-Iulia Nistor cu certificatul numarul 220D68F3162E90A2B92E7F01 din data 21.06.2023 emis de certSIGN Qualified CA - furnizor de servicii de certificare acreditat conform legii

Acest document a fost imprimat folosind aplicaţia PharmEc CabiNet V6.1.457 - 27/12/2023 dezvoltată de Cegedim RX

I. Componenta prescriere

Serie **NISLDK** Numar **172326**

☐ MF
☒ AMBULATORIU
☐ SPITAL
☐ ALTELE ....

1. Unitate medicala **CENTRUL DE MEDICINA DE FAMILIE SRL**

Adresa **Iaşi, MOARA DE FOC, nr. 1, jud. IASI**

CUI **16950031** **ROMANIA**

CAS/Contract - conventie **CAS-IS / 3713**

Telefon / Fax medic prescriptor (cu prefixul de tara): **0040371000404**

Email medic prescriptor: **lauranistor2005@yahoo.com**

2. Asigurat FO/RC **4034**

Nume **FANTANARU**

Prenume **NECULAI**

CID/CNP CE PASS **4 0 1 3 7 4 6 4 7 7 6 8 4 8 5 3 7 3 1 4**

Data nasterii **01.12.1951**

Sexul ☒ M ☐ F Cetatenia **R O**

☐ Salariat ☐ Co-asigurat ☐ Liber profesionist ☐ Copil (<18 ani) ☐ Elev / Ucenic / Student (18 - 26 ani) ☐ Gravida / Lehuza ☒ Pensionar ☐ Veteran ☐ Lista B 90%

☐ Revolutionar ☐ Handicap ☐ PNS ☐ Ajutor social ☐ Somaj ☐ Personal contractual ☐ Card european (CE) ☐ Acorduri internationale ☐ Alte categorii ....

3. PNS 5

4. Data prescriere **28.12.2023**

Pozitia	Cod diag.	Tip diag.	Tip prescr.	Denumire comuna internationala / Denumire comerciala / Forma Farmaceutica / Concentratie	D.S	Cantitate (UT)	Numar zile tratament	% Pret ref.	Lista
1	242	C	C	DAPAGLIFLOZINUM /COMPR. FILM./10MG	1/ZI	90 (nouazeci)	90	100	C2
2	241	C	C	TRESIBA 100 unitati/ml/INSULINUM DEGLUDEC /SOL.INJ. IN STILOU INJECTOR PREUMPLUT/100 UI/ML	cf.sc	4 (patru)	90	100	C2
3	242	C	C	METFORMINUM /COMPR. FILM./1000MG	2/ZI	180 (o suta optzeci)	90	100	C2
4	241	C	C	Teste de automonitorizare a glicemiei pentru bolnavii cu diabet zaharat/FARA DCI /FARA FORMA/FARA CONCENTRATIE	cf.rc	100 (o suta)	90	100	C2

Poz	5.Justificare medicala prescriere denumire comerciala
2	PRODUS BIOLOGIC
4	FARA DCI/FARA FORMA/FARA CONCENTRATIE

Nume si parafa medic prescriptor
NISTOR LAURA-IULIA / 908754

Semnatura medic prescriptor ....

Foloseşte-ţi drepturile!
Alege sa fii corect informat!
La întocmirea reţetei, solicită medicului precizări privind medicamentele recomandate

Acest document a fost înregistrat cu nr. 13225931469202 / 28.12.2023 în Sistemul Informatic pentru Prescripţia Electronică al CNAS.

Acest document a fost generat si semnat electronic conform prevederilor legii 455/2001 si a HG 1259/2001 de catre: Laura-Iulia Nistor cu certificatul numarul 220D68F3162E90A2B92E7F01 din data 21.06.2023 emis de certSIGN Qualified CA - furnizor de servicii de certificare acreditat conform legii

Acest document a fost imprimat folosind aplicaţia PharmEc CabiNet V6.1.457 - 27/12/2023 dezvoltată de Cegedim RX

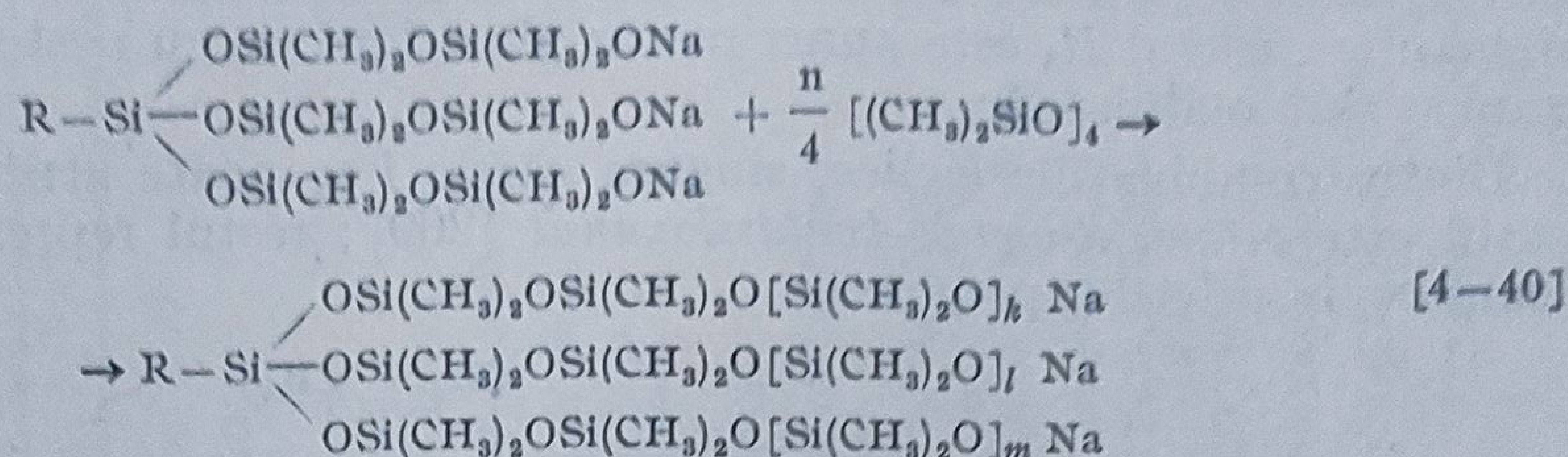
Tabela 29

Tipuri de poli(organosiloxani) ramificați

Poli (organosiloxani) ramificați nefuncționali		Poli (organosiloxani) ramificați siliciu-funcționali		Poli (organosiloxani) ramificați organofuncționali	
Tipul	Combinația	Tipul	Combinația	Tipul	Combinația
M_3T	$[(CH_3)_3SiO]_3[CH_3Si]$	M_3T	$[(CH_3)_3SiO]_3SiH$	M_3T	$(m\text{-}ClC_6H_4)Si[OSi(CH_3)_3]_3$
M_4T_2	$[(CH_3)_3SiO]_4[(CH_3Si)_2O]$	M_3T	$[H(CH_3)_2SiO]_3SiH$	M_4T_2	$[(m\text{-}ClC_6H_4)Si]_2O[OSi(CH_3)_3]_4$
M_4Q	$[(CH_3)_3SiO]_4Si$	M_3T	$[H(CH_3)_2SiO]_3CH_3Si$	M_5T_3	$[(m\text{-}ClC_6H_4)Si]_3O_2[OSi(CH_3)_3]_5$
M_6Q_2	$[(CH_3)_3SiO]_6[Si_2O]$	M_4T_2	$[(CH_3)_3SiO]_4[(SiH)_{20}]$	M_3T_5	$(2,2'\text{-}Br_2C_6H_3)Si[OSi(CH_3)_3]_3$
M_3T	$[(CH_3)_3SiO]_3[C_6H_5Si]$	M_4T_2	$[(CH_3)_2SiO]_4[(SiH)_2O]$		
M_4T_2	$[(CH_3)_3SiO]_4[(C_6H_5Si)_2O]$	M_4T_2	$[H(CH_3)_2SiO]_4[(CH_3Si)_2O]$		
M_5T_3	$[(CH_3)_3SiO]_5[(C_6H_5Si)_3O_2]$	M_5T_3	$[(CH_3)_3SiO]_5[(SiH)_3O_2]$		
M_6T_4	$[(CH_3)_3SiO]_6[(C_6H_5Si)_4O_3]$	M_6T_4	$[(CH_3)_3SiO]_6[(SiH)_4O_3]$		
M_7T_5	$[(CH_3)_3SiO]_7[(C_6H_5Si)_5O_4]$	M_7T_5	$[(CH_3)_3SiO]_7[(SiH)_5O_4]$		
M_4Q	$[(CH_3)_2C_6H_5SiO]_4Si$	M_4Q	$[H(CH_3)_2SiO]_4Si$		
		M_4Q	$[H_2(CH_3)SiO]_4Si$		
		M_6Q_2	$[H(CH_3)_2SiO]_6[Si_2O]$		

Acest tip de polimeri rezultă prin polimerizarea octametilciclotetrasiloxanului, folosind drept inițiatori săruri de sodiu ramificate ale poli (dimetilsiloxantriolilor), ce se pot exprima prin formula generală: $RSi[OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2ONa]_3$.

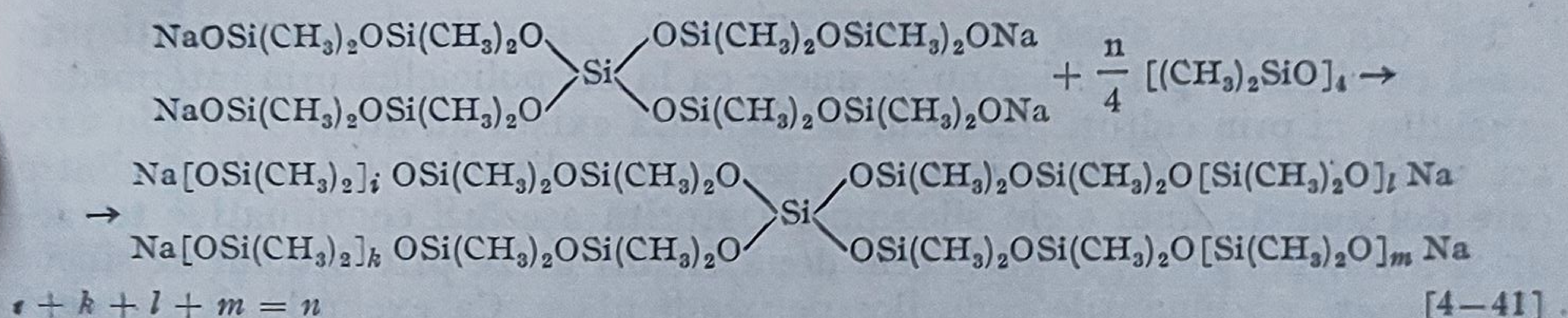
Reacția este:



[4—40]

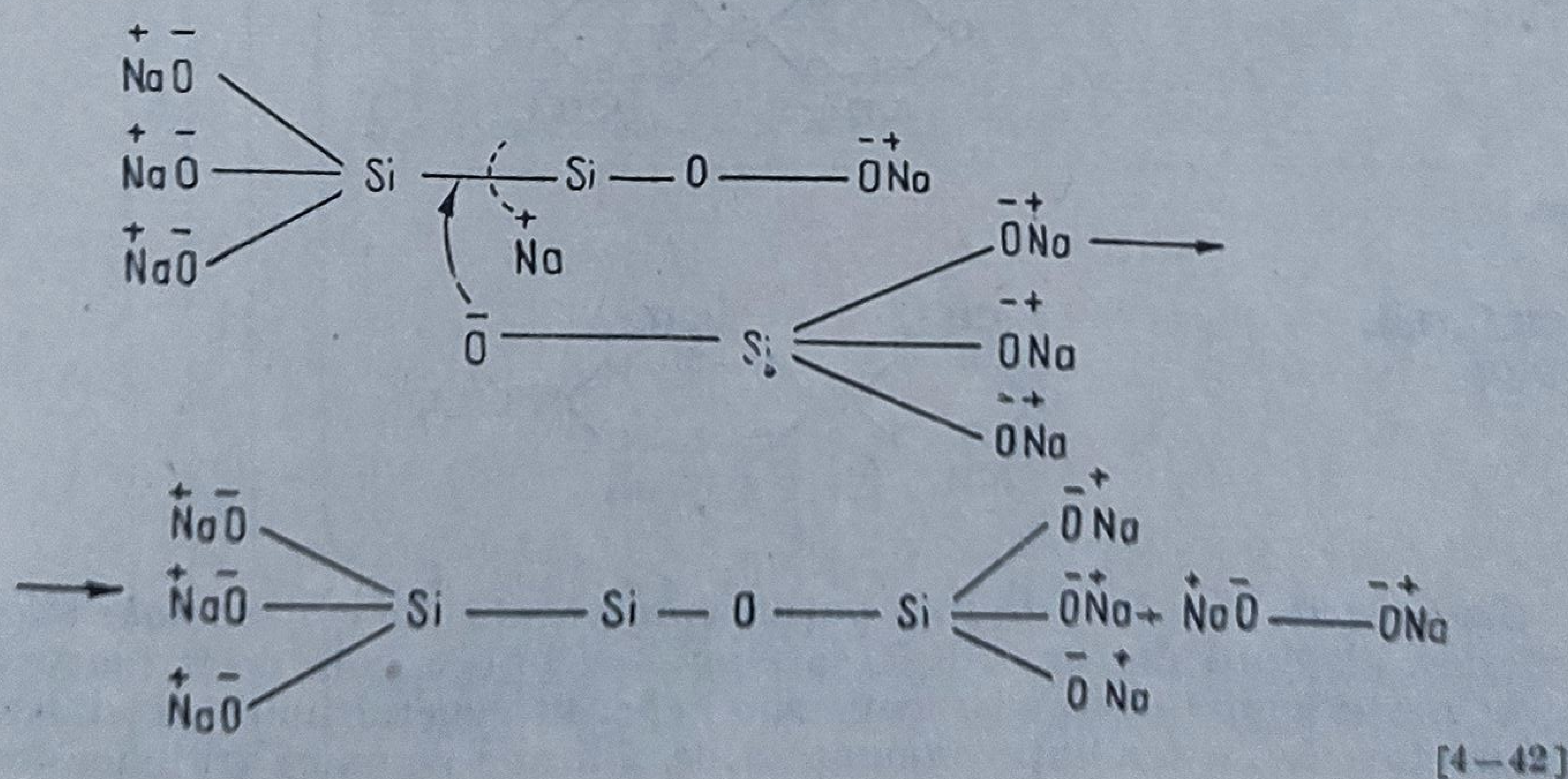
$k + l + m = n$

Poli(dimetilsiloxani) cu asemenea structuri chelate, caracterizați prin centre de ramificare tetrafuncționale rezultă prin polimerizarea octametilciclotetrasiloxanului, folosind ca inițiatori săruri tetrasodice cu structură ramificată de tip — tetrakis — (4sodiuoxitetrametildisiloxi)silan:



$i + k + l + m = n$ [4—41]

Deci procesul de polimerizare, inițiat de agenți polifuncționali oferă posibilități multiple de reacție, prin interacțiuni inter- și intramoleculare, al cărui mecanism, poate fi exprimat într-o formă generală prin:

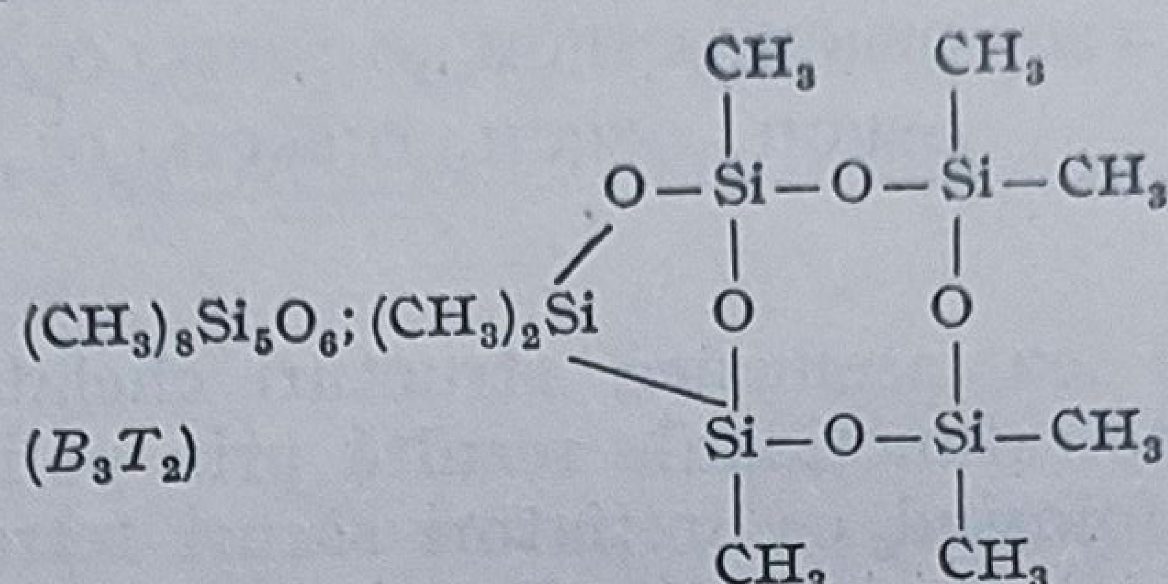


[4—42]

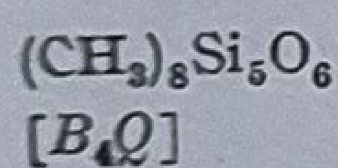
În tabela 29 se prezintă cîteva tipuri principale de poliorganosiloxani ramificați.

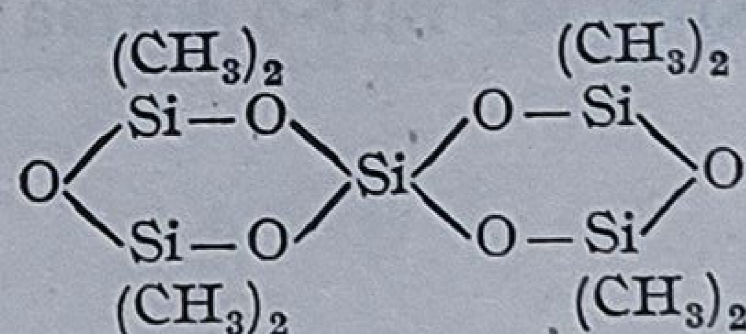
4.2.1.1.3. Poli(organosiloxani) ciclici. Dintre siloxanii monociclici, cu ciclul alcătuit din unități B s-au izolat compuși cu 3—9 unități (tabela 30). Cicluri stabile formate din două unități B nu se cunosc în chimia organosiloxanilor. Ciclul B_3 este aproximativ plan, iar cele cu peste 3 unități siloxanice sînt ondulate.

Dintre combinațiile ciclice, singura căreia i se poate atribui o structură certă este *octametil-biciclo-pentasiloxanul* [269]; restul reprezintă structuri izomere insuficient precizate:

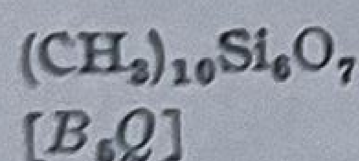


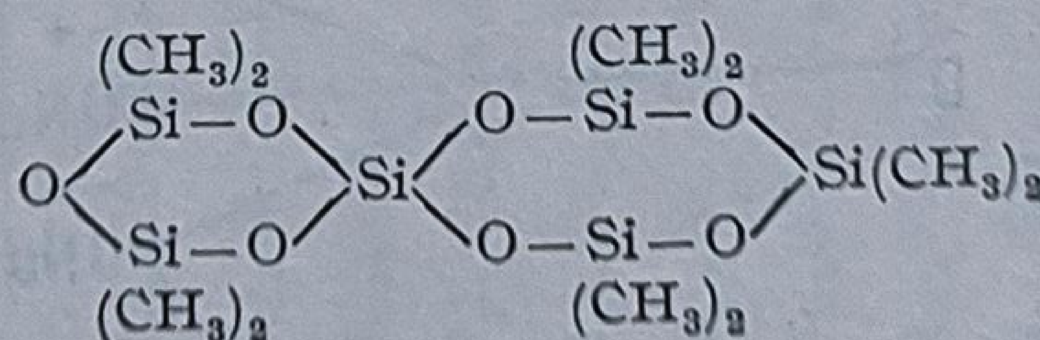
Tot din această clasă fac parte *siloxanii spirociclici*, caracterizați prin aceea că ciclurile poliedrice nu se unesc ca la cei policiclici prin intermediul muchiilor ci prin colțuri. La locul de legătură există un atom de siliciu care are vicinal 4 atomi de oxigen cu așezare coordinativă tetraedrică dintre care doi aparțin unui ciclu siloxanic. Datorită așezării coordinative tetraedrice a unității de legătură Q cele două cicluri unite prin atomul de siliciu sînt așezate cu planurile ciclurilor perpendiculare. Ca exemplu de polimeri spirociclici pot servi structurile:





sau





Grupa sferociclurilor este încă puțin reprezentată. Se cunosc doar siloxani inferiori alcătuiți din unități T, care nu s-au putut izola decît foarte greu și în parte numai cu randamente mici, căci în general unitățile siloxanice trifuncționale au tendința pronunțată de a forma compuși tridimensionali.

Tabela 30

Tipuri de poli(organosiloxani) ciclici

Poli (organosiloxani) monociclici micromoleculari			Poli (organosiloxani) policiclici spiro- și sferociclici
Nefuncționali	Siliciu-funcționali	Organo-funcționali	
1	2	3	4
$[(CH_3)_2SiO]_3$	$[CH_3Si(H)O]_3$	a) Alchenil-ciclosiloxani	a) Policiclici
$[(CH_3)_2SiO]_4$	$[CH_3Si(H)O]_4$	$[CH_2{=}CH(CH_3)SiO]_3$	$(CH_3)\ Si_5O_6$
$[(CH_3)_2SiO]_5$	$[CH_3Si(H)O]_5$	$[CH_2{=}CH(CH_3)SiO]_4$	$(CH_3)_{10}Si_6O_7$
$[(CH_3)_2SiO]_6$	$[CH_3Si(H)O]_6$	$[CH_2{=}CH(CH_3)SiO]_5$	$(CH_3)\ Si_6O_8$
$[(CH_3)_2SiO]_7$	$[CH_3Si(H)O]_7$	$[CH_2{=}CH(CH_3)SiO]_6$	$(CH_3)_{10}Si_7O_9$
$[(CH_3)_2SiO]_8$	$[CH_3Si(H)O]_8$	$[CH_2{=}CHCH_2(CH_3)SiO]_4$	$(CH_3)_{10}Si_8O_{11}$
$[(CH_3)_2SiO]_9$	$[CH_3Si(H)O]_3[(CH_3)_2SiO]$	b) Halogen-alchil-ciclosiloxani	b) Spirociclici
$[(CH_3)_3SiO(CH_3)SiO]$—	$[CH_3Si(H)O]_2[(CH_3)_2SiO]_2$	$ClCH_2(CH_3SiO[(CH_3)_2SiO]_3$	$(CH_3)_8Si_5O_8$
—$[(CH_3)_2SiO]_3$	$[CH_3Si(H)O][(CH_3)]SiO]_3$	$[CF_3CH_2CH_2(CH_3)SiO]_3$	$(CH_3)_{10}Si_6O_7$
$[(CH_3)(C_2H_5)SiO]_3$	$[C_2H_5Si(H)O]_3$	$[CF_3CH_2CH_2(CH_3)SiO]_4$	$(CH_3)_{12}Si_7O_8$
$[(CH_3)(C_2H_5)SiO]_4$	$[(C_2H_5)Si(H)O]_4$	$[ClC_6H_4(CH_3)SiO]_3$	$(CH_3)_{14}Si_8O_9$
$[(CH_3)(C_2H_5)SiO]_5$	$[C_2H_5)Si(H)O]_5$	$[(CF_3)_2C_6H_3(CH_3)SiO]_3$	
$[(CH_3)(C_2H_5)SiO]_6$	$[C_2H_5Si(H)O]_6$	c) Hidroxi-alchil-ciclosiloxani și esterii lor	c) Sferociclici
$[(C_2H_5)_2SiO]_3$	$[C_2H_5Si(H)O]_7$	$(HOCH_2)(CH_3)SiO[(CH_3)_2SiO]_3$	$[(CH_3)SiO_{1,5}]_6$
$[(C_2H_5)_2SiO]_4$	$[CH_3Si(Cl)O][(CH_3)_2SiO]_3$	$(HOCH_2CH_2)(CH_3)SiO[(CH_3)_2SiO]_3$	$[(CH_3)SiO_{1,5}]_8$
$[(C_2H_5)_2SiO]_5$	$[CH_3Si(Cl)O]_2[(CH_3)_2SiO]_2$	$(CH_3COOCH_2)(CH_3)SiO[(CH_3)_2SiO]_3$	$[(CH_3)SiO_{1,5}]_{10}$
$[(CH_3)_2SiO]_2[C_4H_6)_2SiO]_2$	$[CH_3Si(H)O]_3[CH_3Si(Cl)O]$	d) Ciano-alchil-ciclosiloxan	$[(CH_3)SiO_{1,5}]_{12}$
$[(C_6H_5)_2SiO_3]$	$[CH_3Si(H)O]_3[CH_3Si(Cl)O]_2$	$[NCCH_2[(CH_3)SiO](CH_3)_2SiO]_3$	$[(t\text{-}C_4H_9)SiO_{1,5}]_4$
$[(C_6H_5)_2SiO_3]$	$[CH_3Si(H)O][CH_3Si(Cl)O]_3$	$[NCCH_2CH_2CH_2(CH_3)SiO]_3$	$[(C_2H_5)SiO_{1,5}]_8$
$[(CH_3)(C_6H_5)SiO]_3$	$[CH_3Si(OH)O]_2[(CH_3)_2SiO]_2$	$[NCCH_2CH_2CH_2(CH_3)SiO]_4$	$[(n\text{-}C_3H_7)SiO_{1,5}]_8$
$[(CH_3)(C_6H_5)SiO]_4$	$[CH_3Si(OCH_3)O][CH_3)_2SiO]_3$	e) Amino-alchil-ciclosiloxani	$[(n\text{-}C_4H_9)SiO_{1,5}]_8$
$[(C_6H_5)_2SiO][(CH_3)_2SiO]_2$	$[CH_3Si(OC_2H_5)O]_2[(CH_3)_2SiO]_2$	$[NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2(CH_3)SO]_4$	$[(C_6H_{11})SiO_{1,5}]_8$
$[(C_6H_5)_2SiO]_2[(CH_3)_2SiO]_2$	$[CH_3Si(OC_4H_9)O][(CH_3)_2SiO]_3$		$[(C_6H_5)SiO_{1,5}]_6$
$[(C_6H_5)SiO]_3[(CH_3)_2SiO]$	$[CH_3Si(OC_6H_5)O][(CH_3)_2SiO]_3$		$[(C_6H_5)SiO_{1,5}]_8$
$[(C_2H_5)(C_6H_5)SiO]_3$	$[CH_3Si(NH_2)O][(CH_3)_2SiO]_3$		
$[(C_2H_5)(C_6H_5)SiO]_2[(C_2H_5)_2SiO]$	$[CH_3Si(NHC_6H_5)O][(CH_3)_2SiO]_3$		

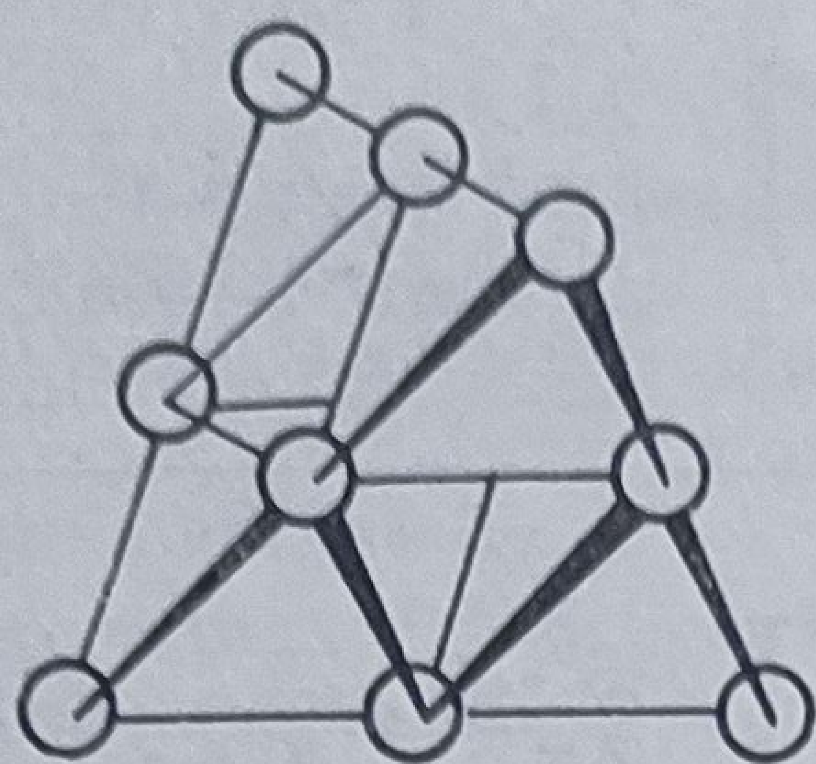


Fig. 33 Legătura a patru tetraedri ca model pentru structura moleculei sferolitice $[RSiO_{3/2}]_4$. Atomii de siliciu se află în centrele tetraedrelor, cei de oxigen în colțurile de legătură, iar R în colțurile libere [265]

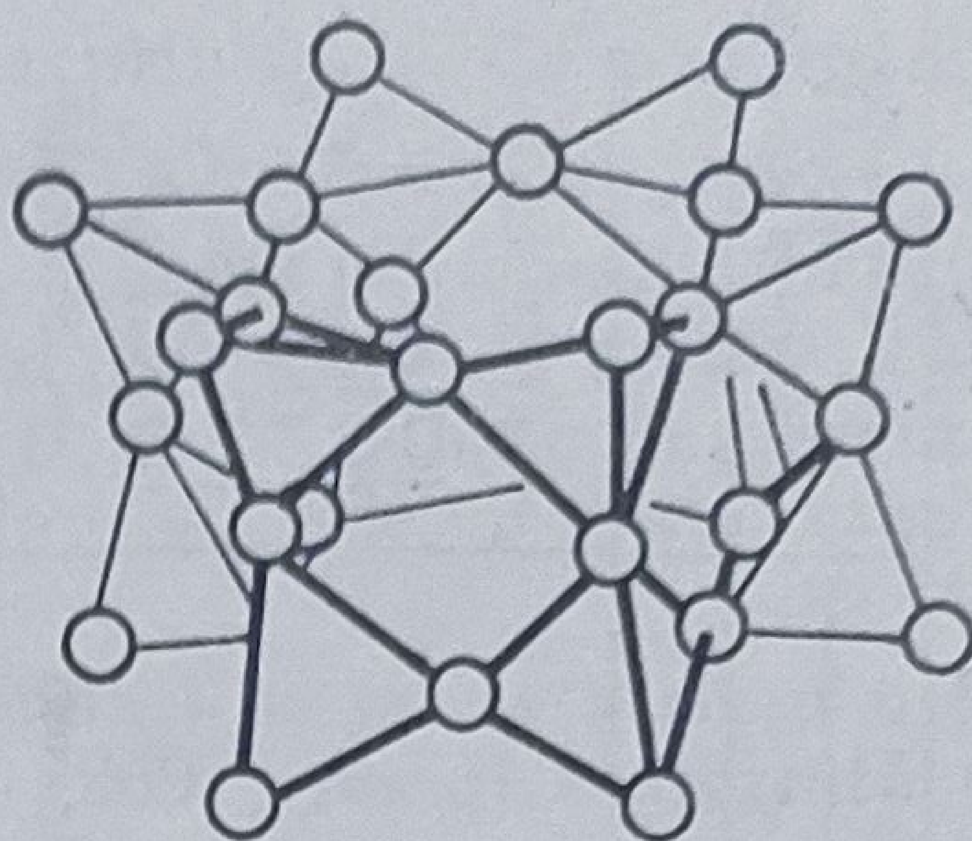


Fig. 34 Legătura a 12 tetraedre ca model pentru structura moleculei sferolitice $[RSiO_{3/2}]_{12}$. Atomii de siliciu se află în centrele tetraedrelor, atomii de oxigen în colțurile de legătură, iar grupele R în colțurile libere [265]

Oligomerul cel mai mic cu 4 unități siloxanice trifuncționale T_4, se compune din 4 unități $RSiO_{3/2}$ constituite tetraedric, reunite prin atomi de oxigen. Molecula are structură similară urotropinei și poate fi imaginată ca 4 cicluri condensate, fiecare cu cîte 3 tetraedri (fig. 33). S-a constatat că această moleculă se formează numai atunci cînd substituienții R care ocupă colțurile libere sînt relativ voluminoși (grupe *i*-propilice sau terțiar butilice). La siloxanii metil-, etil-, *n*-propil, *n*-butil-, -fenil și ciclohexil substituiți s-au observat numai sferocicluri cu 6,8 și 12 unități *T*. Structura lor rezultă prin utilizarea de către perechile de cicluri caracterizate prin 3,4 sau 6 unități siloxanice trifuncționale, a două dintre funcțiunile existente la formarea ciclului, iar cu cea de a treia se reunesc între ele. Rezultă o moleculă mică (Fig. 34) care poate fi imaginată ca fiind alcătuită din două hexacicluri legate între ele și din șase tetracicluri condensate.

Ciclosiloxani inferiori cu grupe siliciu- sau organofuncționale nu sînt cunoscuți decît în număr foarte mic și doar ca oligomeri monociclici (Tabela 30).

M. V. Sobolevski [270] a sintetizat o nouă clasă cu polimeri silicoorganici, deosebită principial de toți poli(organosiloxanii) cunoscuți, prin aceea că atomul de siliciu intră simultan atît în constituția unei catene liniare, cît și a unui ciclu din cinci termeni.

O serie de reprezentanți ai acestei clase au fost obținuți prin condensarea hidrolitică a triclorsiloxanilor, urmată de o regrupare, catalizată de acidul sulfuric concentrat.

Structura cîtorva oligomeri de acest tip se dă în tabela 31.

4.2.1.1.4. **Poli(organosiloxani)reticulați.** Noțiunea de reticulare definește în cazul de față procesele de formare a structurilor moleculare, ce depășesc domeniul combinațiilor micromoleculare și care conduc în genere la compuși tridimensionali. În chimia siloxanilor unitățile tri- și tetrafuncționale prezintă tendința de reticulare accentuată.

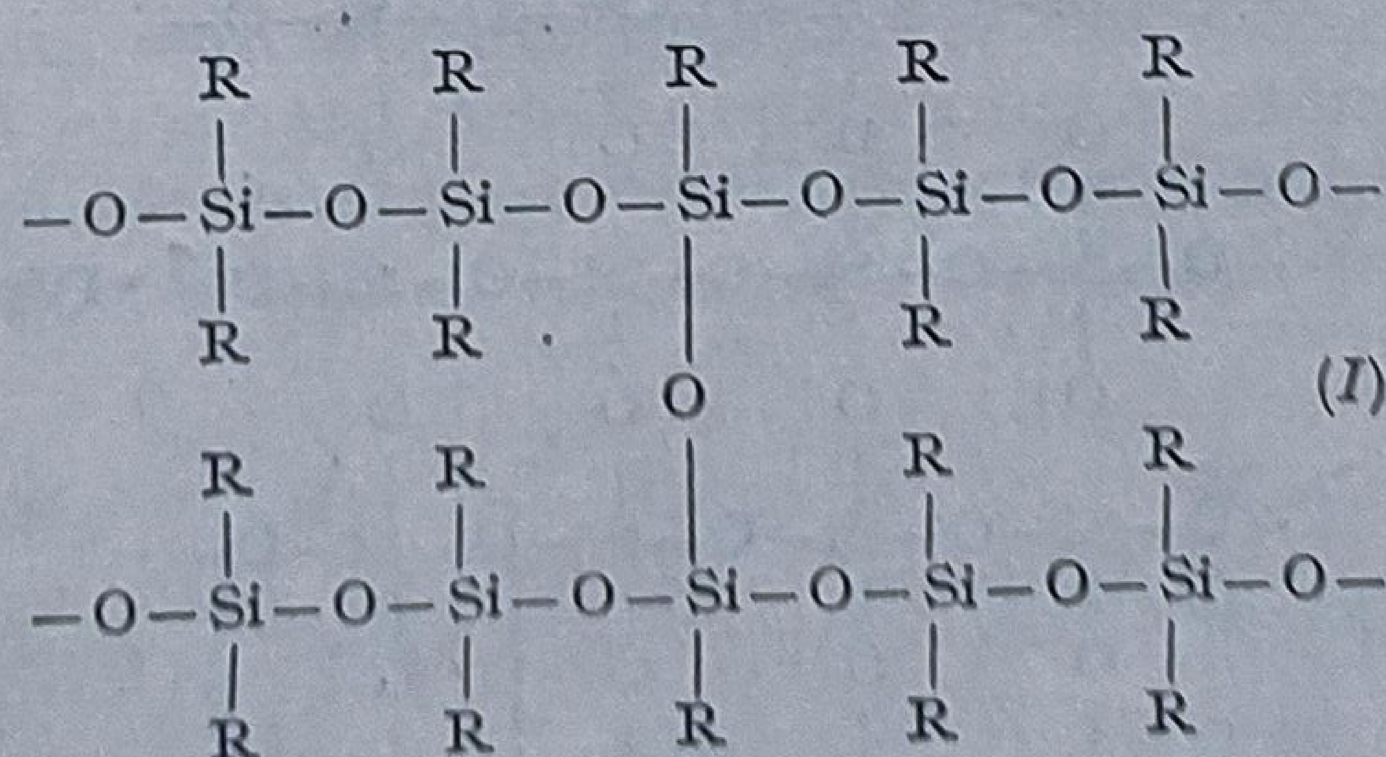
Tabela 31

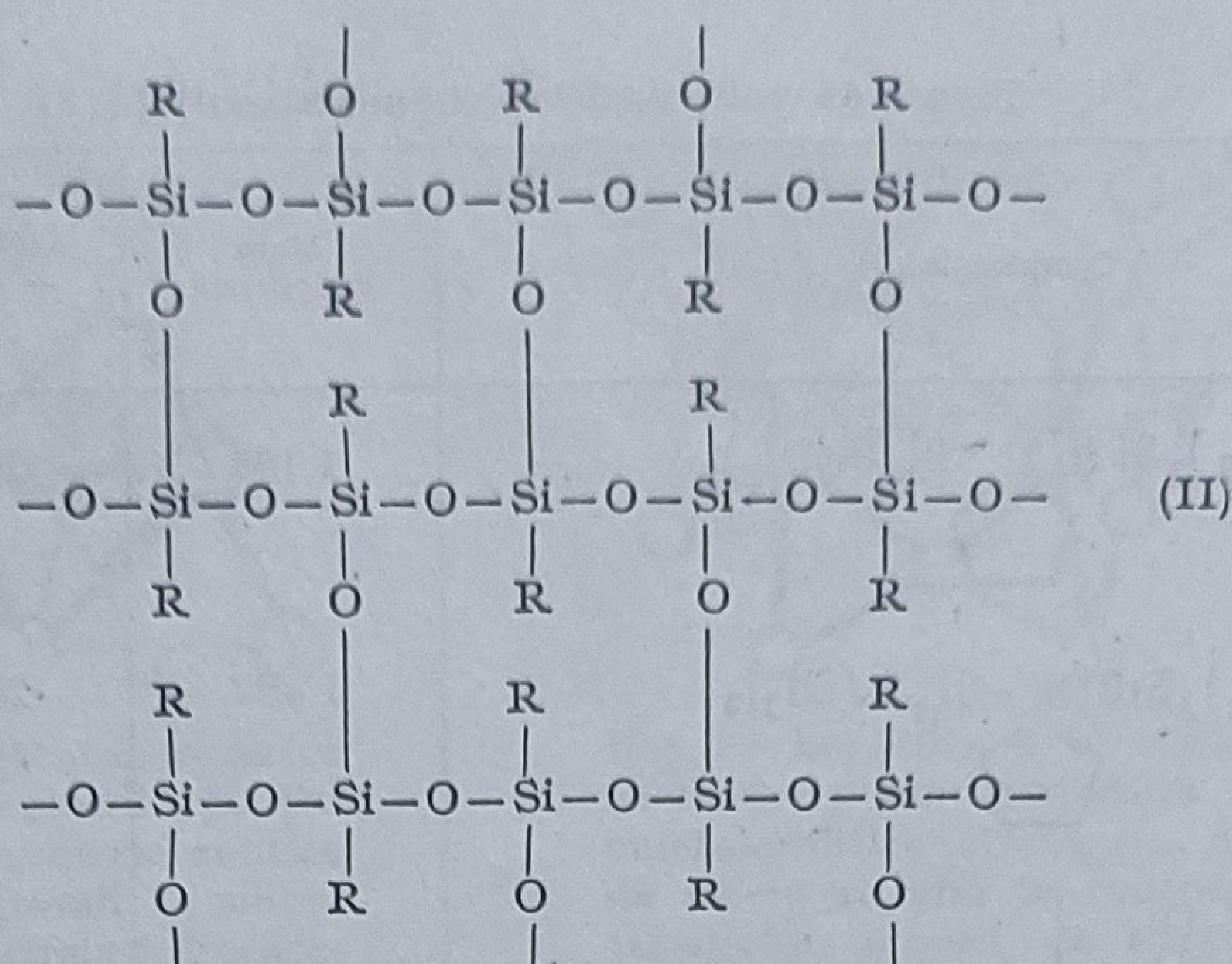
Tipuri de poli(silaciclopentanosiloxani) [270]

Combinaţia	Masa moleculară	Conţinutul în siliciu, %	Energia activării curgerii viscoase kcal/mol
$(CH_3)_3SiO(\underset{\text{(ciclopentan)}}{Si}-O)_8Si(CH_3)_3$	1 150	29,2	8,82
$(CH_3)_3SiO(\underset{\text{(ciclopentan)}}{Si}-O)_{13}Si(CH_3)_3$	1 462	28,9	—
$(CH_3)_3SiO-\left[-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-O-\right]_{13}-(\underset{\text{(ciclopentan)}}{Si}-O)_{10}-Si(CH_3)_3$	2 044	34,4	4,5
$(CH_3)_3Si-\left[-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-\right]-(Si-O)_{21}-Si(CH_3)_3$	1 640	32,76	5,44

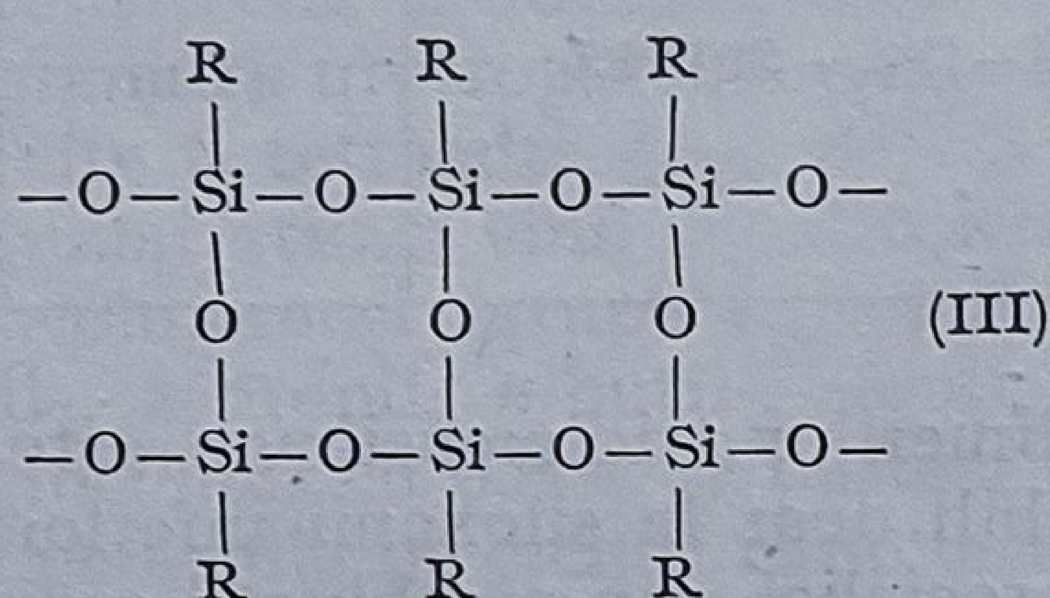
Studiul structurii polimerilor tridimensionali este dificil, unele principii de reticulare se pot stabili doar la siloxanii inferiori. Formarea siloxanilor policiclici, spiro- sau sferociclici, din combinaţii monociclice se poate considera ca un început de reticulare; în siloxanii policiclici se unesc sisteme ciclice prin substituirea parţială a unităţilor bifuncţionale cu cele trifuncţionale; spirociclurile iau naştere prin introducerea unei unităţi Q, iar sferociclurile rezultă din monocicluri prin înlocuirea completă a unităţilor B cu unităţi T.

Plecînd de la polimeri siloxanici liniari, se pot forma prin substituţia treptată a unităţilor B cu T, toate treptele de reticulare, de la cele slab reticulate, constituite din lanţuri legate transversal prin punţi siloxanice (I) pînă la sisteme superior reticulate (II, III, IV).

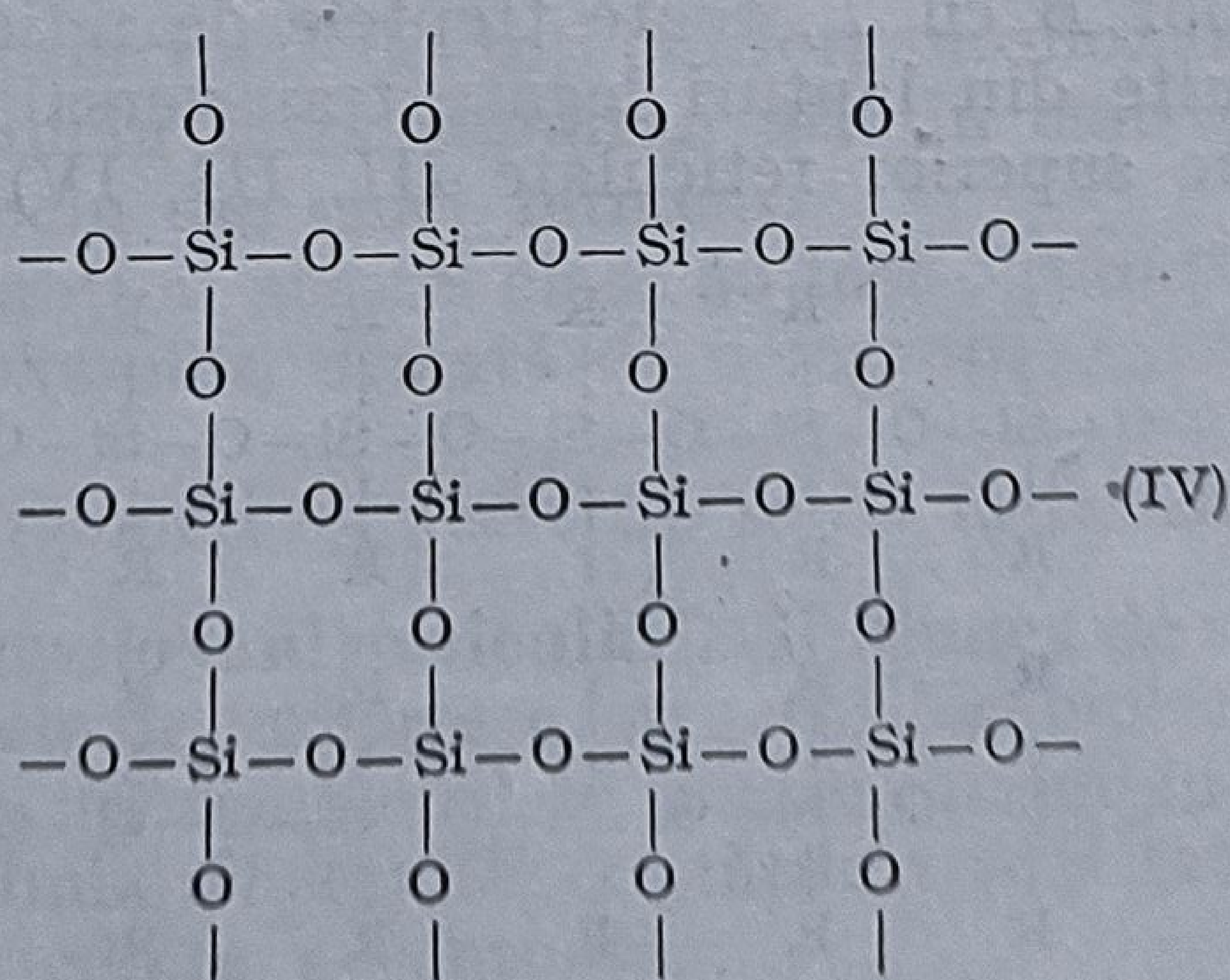




Prin interacţiunea exclusivă a unităţilor trifuncţionale rezultă o combinaţie infinită, în formă de scară. O asemenea structură poate fi atribuită *poli(fenilsescvioxanului)* (R = C_6H_5) [271] (*III*).



Structurile (II) şi (III), datorită gradului înalt de reticulare pot fi privite ca sisteme de cicluri condensate între ele. Continuînd reticularea, pe principiul înlocuirii unităţilor tri- cu cele tetrafuncţionale, rezultă o nouă serie de polimeri avînd la bază $SiO_{4/2} = SiO_2$, caracterizată deci prin legarea completă a valenţelor siliciului cu oxigen (IV):

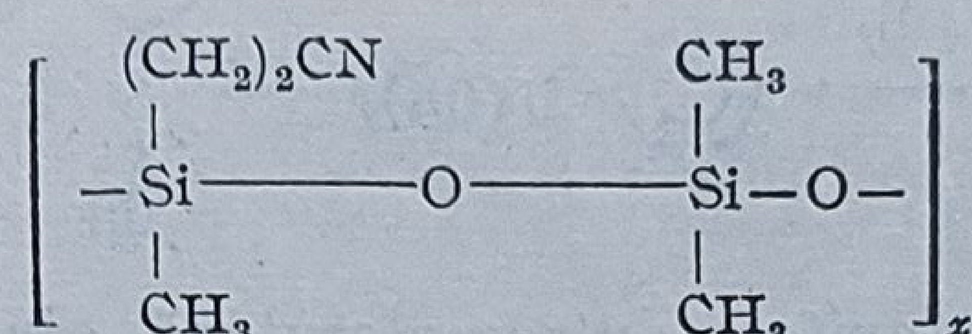


Se observă că gradul de reticulare determină și starea de agregare a polimerului. Printr-o slabă reticulare a lanțurilor crește mai întîi viscozitatea poli(organosiloxanului) lichid, ulterior se ating structurile rășinilor siliconice moi, care reticulate în continuare devin tari și rigide.

Vom reține din multitudinea de polimeri organosilicici sintetizați, cîteva tipuri mai noi și reprezentative cu proprietăți interesante pentru aplicații tehnice.

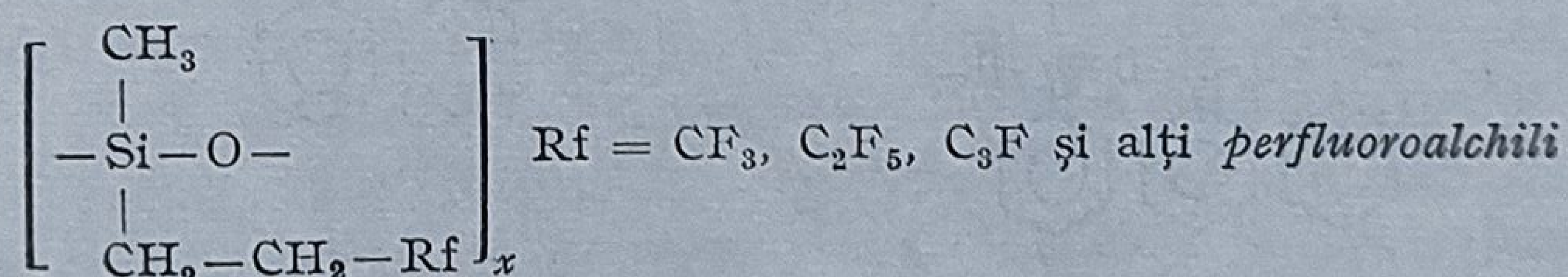
Din categoria poli(organosiloxanilor), caracterizați prin existența grupelor polare fac parte *cianalchilsiloxanii*, *fluoralchilsiloxanii*, *vinil* și *divinilalchilsiloxanii*, care atrag atenția ca elastomeri termostabili și rezistenți la uleiuri.

Cauciucurile nitrilsiloxanice se caracterizează prin existența radicalilor nitril și metil la siliciu, structura lor fiind reprezentată prin formula [272–275]:

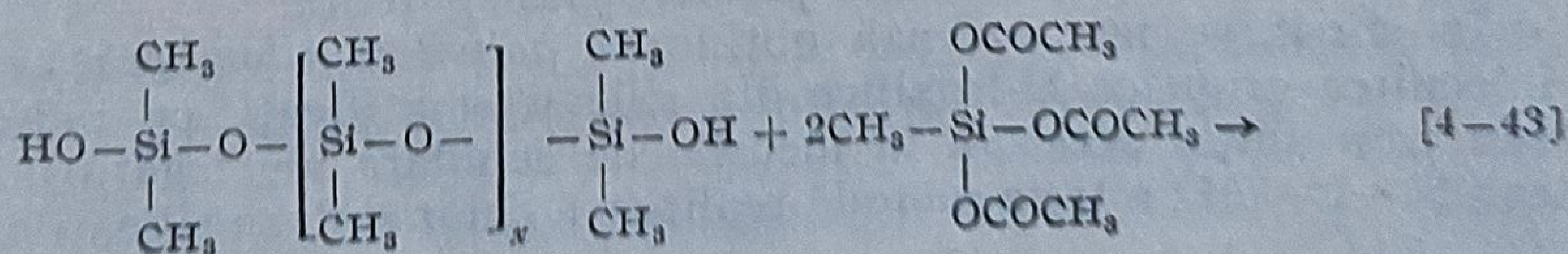


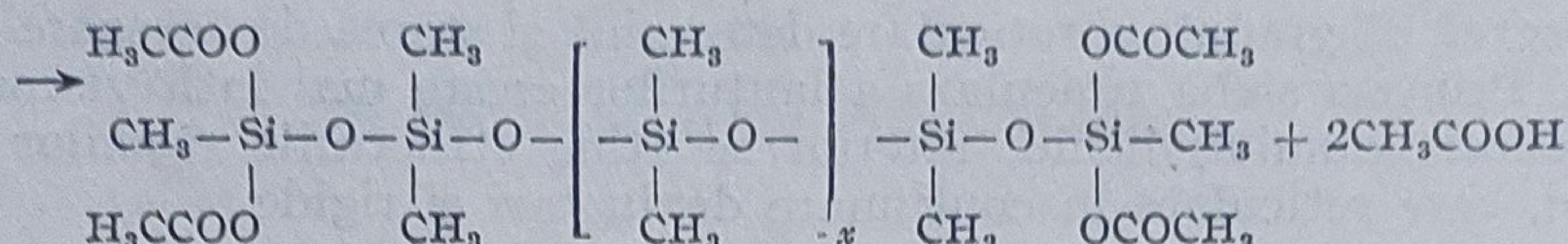
se deosebesc printr-o mare stabilitate la uleiuri și hidrocarburi, chiar la temperatura de fierbere a acestora; se îmbibă de 10 ori mai puțin decît cauciucul obișnuit metilsiliconic și își păstrează rezistența în intervalul de temperatură de la $-70 - +250\,°C$.

Un alt tip interesant de polimeri organosilicici sînt *fluorosiliconii*, ce conțin, legate la atomul de siliciu două grupe alchilice fluorurate. Rezistența termică a cauciucurilor fluorosilicice este mult mai ridicată decît a combinațiilor alchilsilicice corespunzătoare. Are următoarea structură [276–278]:

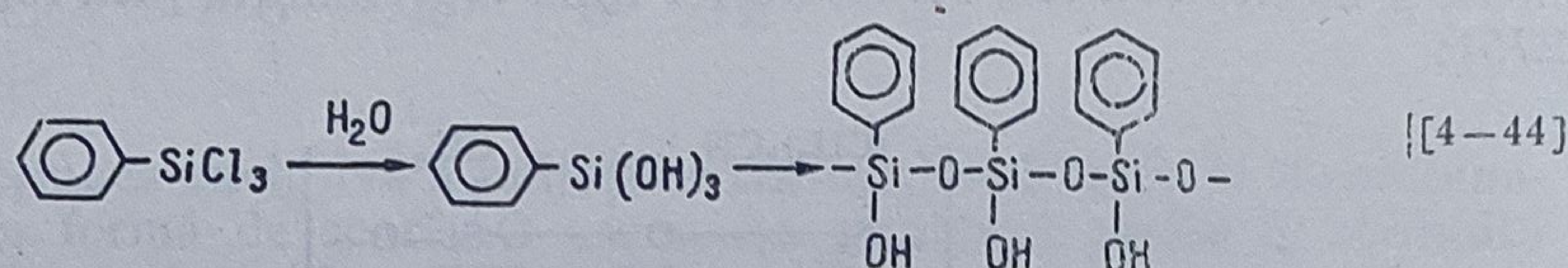


Alături de cauciucurile siliconice, care se vulcanizează în prezența peroxizilor prin încălzire, s-au obținut elastomeri vulcanizabili la temperatura camerei. În scopul efectuării acestei operațiuni elastomerului i se adaugă, în calitate de agent de reticulare metiltriacetoxisilanul, care reacționează cu grupele terminale oxidrilice, în absența umidității formînd produse stabile [279]:

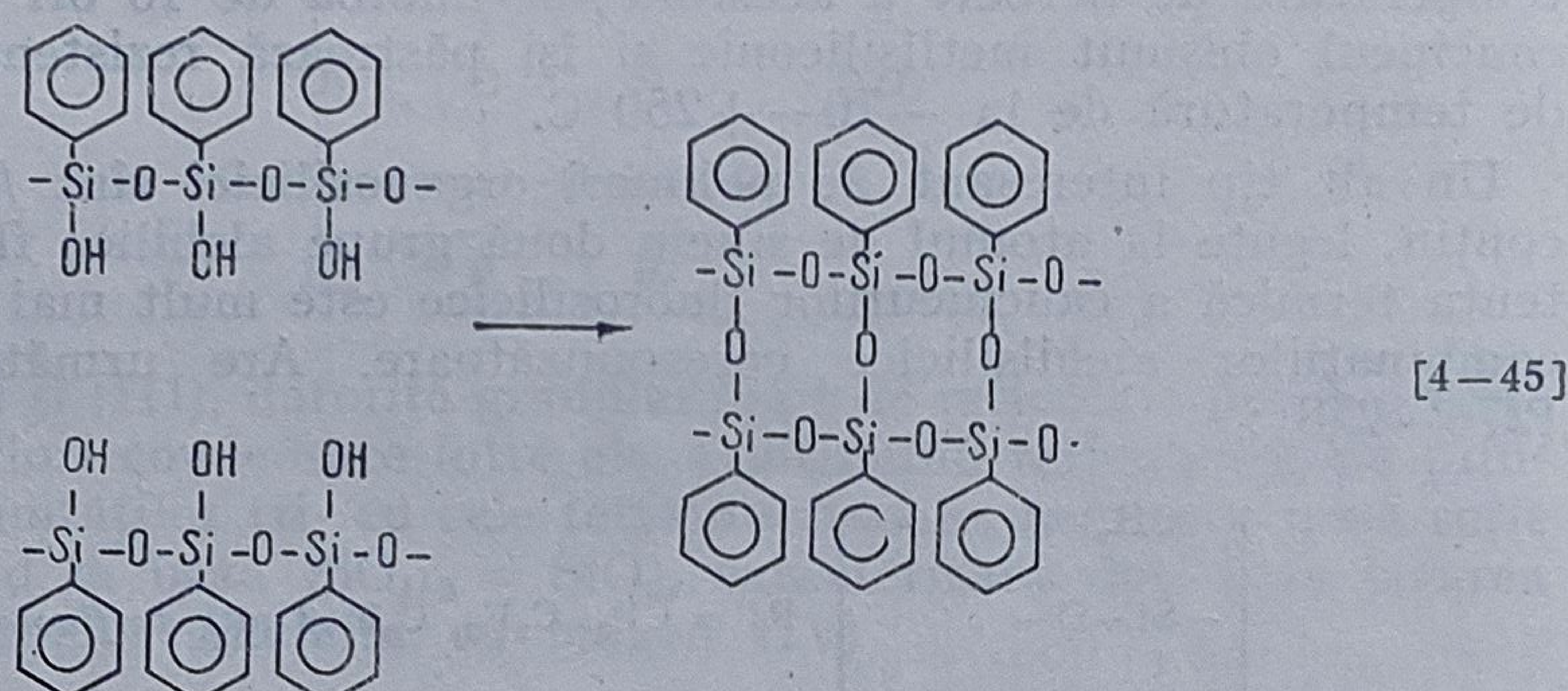




Un polimer deosebit de interesant este *poli(fenilsescvioxanul)*, care se formează prin hidroliza *feniltriclorsilanului*. Se poate obţine polimerul cu o valoare a masei moleculare de ordinul milioanelor, nu se topeşte prin încălzire, dar se dizolvă uşor şi formează pelicule din soluţii. Autorii îi atribuie o structură în formă de scară fundamentată pe un număr mare de verigi octogonale, ce rezultă prin interacţiunea a două macromolecule. Într-un prim stadiu se obţin *lanţuri siloxanice* [280]:



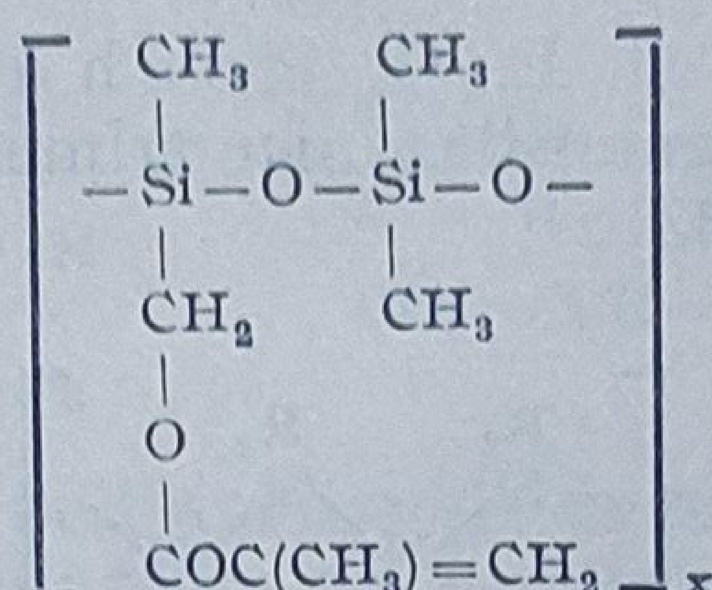
Acestea prezintă *regularitate intramoleculară sindiotactică*. Ulterior fiecare catenă se uneşte cu alta în poziţie *cis*, formînd o structură în formă de scară:



Ultimul stadiu de sinteză al acestui polimer stereoregulat este analog cu cel de obţinere a macromoleculelor duble ale acizilor nucleici: din acest motiv el poate fi considerat ca cel mai simplu model de formare al acestor acizi. Reacţia se desfăşoară fără prezenţa vreunui catalizator selectiv şi conduce la produse caracterizate prin mase moleculare de aproximativ 14 000. Crescînd valoarea masei moleculare la 200 000 nu se constată ramificări. Polimerul poate forma pelicule transparente.

În sfîrşit se menţionează obţinerea *polisiloxanilor stratificaţi*, fie prin înlocuirea grupelor hidroxilice din silicaţi stratificaţi, cu radicali organici, sau prin adiţia acestora la locurile de scindare ale legăturilor Si—O—Si sau Si—O—Al; a treia metodă realizează chiar sinteza silicaţilor stratificaţi,

ce conțin radicali organici, cum este cazul *poli(metilmetacrilatmetildimetilsiloxanului)* [281, 282]:



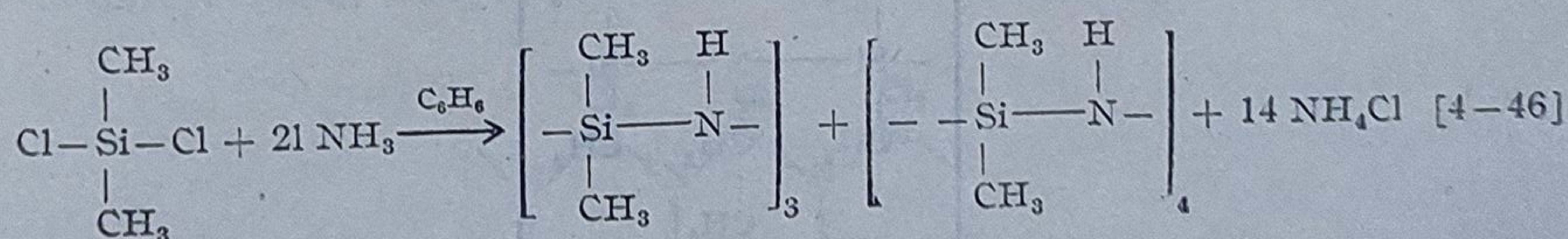
4.2.1.2. Polimeri cu legături Si–N

In ultimul timp atrage atenția în mod deosebit sinteza polimerilor construiți pe schelete moleculare Si—N, denumiți *polisilazani*. Asemenea polimeri ocupă prin structura lor o poziție intermediară între cei organici și azotura de sodiu.

Se cunoaște că Si_3N_4 are o căldură de formare de 179 kcal/mol, o temperatură de topire de 1900 °C, de fierbere de 2250 °C. Este stabilă la acțiunea apei pînă la temperaturi de 100 °. Acizii minerali nu manifestă nici o influență asupra acestei substanțe, care reacționează lent cu acidul sulfuric concentrat sau cu hidroxidul de sodiu în stare topită. Este astfel de așteptat ca scheletul silazanic să confere polimerilor ce-l conțin înaltă termostabilitate. Legătura Si—N prezintă de asemenea interes și pentru că atomul de azot este un bun *electronodonor*. Perechea sa de electroni liberi reacționează cu orbitalii *d* liberi ai siliciului și datorită unei duble legături parțiale de tip $d\pi-p\pi$ energia de legătură Si—N crește.

Se consideră că micșorarea tendinței de hidroliză a silazanilor ar asigura obținerea polimerilor termostabili, cu o serie de proprietăți prețioase. Stabilitatea lor pare să crească pe măsura creșterii masei moleculare.

Formarea polimerilor liniari din unități Si—N este dificilă din cauza tendinței reactanților de a genera *tri-* și *tetrameri organosilazanici ciclici*. Astfel prin tratarea diclorsilanului cu amoniacul se obțin *oligomeri* după reacția:



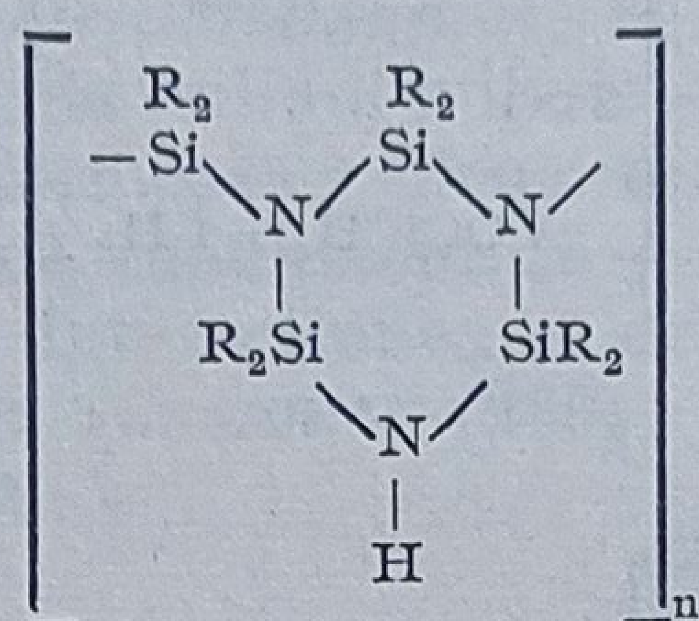
În timp ce siloxanii ciclici reacționează în prezența agenților electrofili și nucleofili în sensul desfacerii ciclului și formării polimerilor:



$$m(R_2SiO)_n \rightleftarrows (R_2SiO)_{mn} \quad [4-47]$$

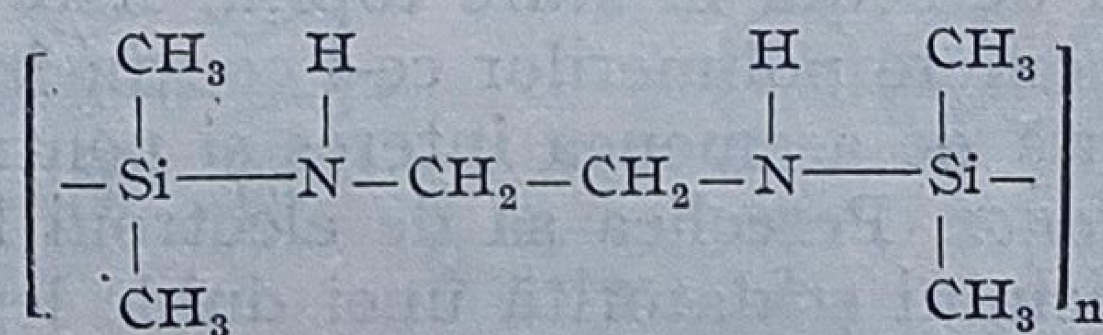
ciclosilazanii în aceleași condiții, reacționează la temperaturi de 150—250 °C în sensul obținerii polimerilor conținînd cicluri de-a lungul lanțului macromolecular.

Astfel C. R. Krüger și E. G. Rochow au preparat ceruri incolore, reprezentînd cicluri organosilazanice trimere unite între ele prin grupa dialchil- sau diarilsilan [283]:

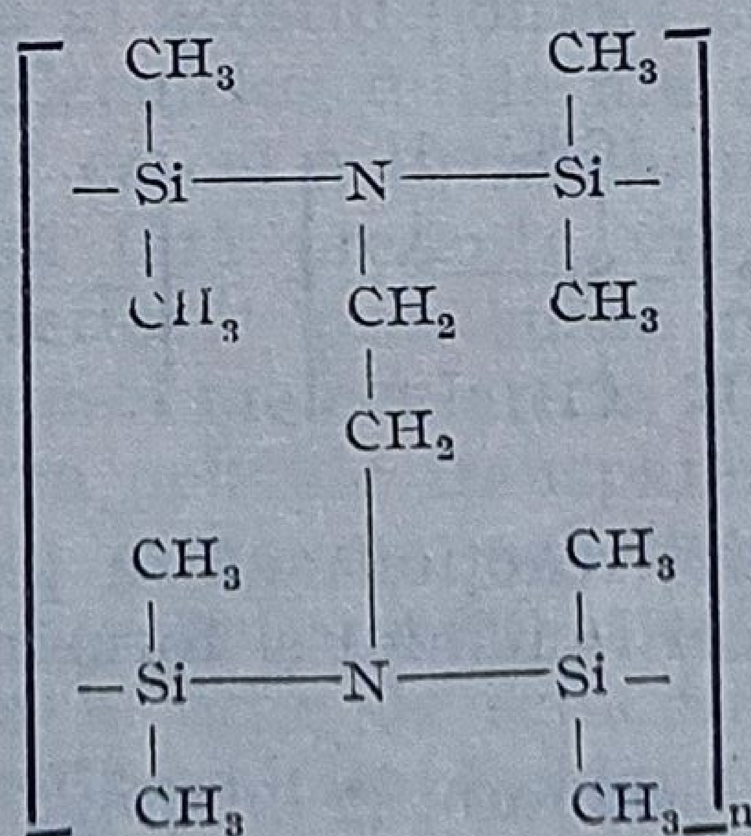


Asemenea compuși sînt solubili în solvenți nepolari și hidrolizabili doar în condiții foarte dure. Acizii minerali concentrați — sulfuric, clorhidric sau fluorhidric — hidrolizează aceste combinații, care rămîn însă neafectate de acțiunea apei, sau a soluțiilor alcaline. Încălziți, în absența oxigenului la temperaturi de 400—500 °C nu suferă transformări.

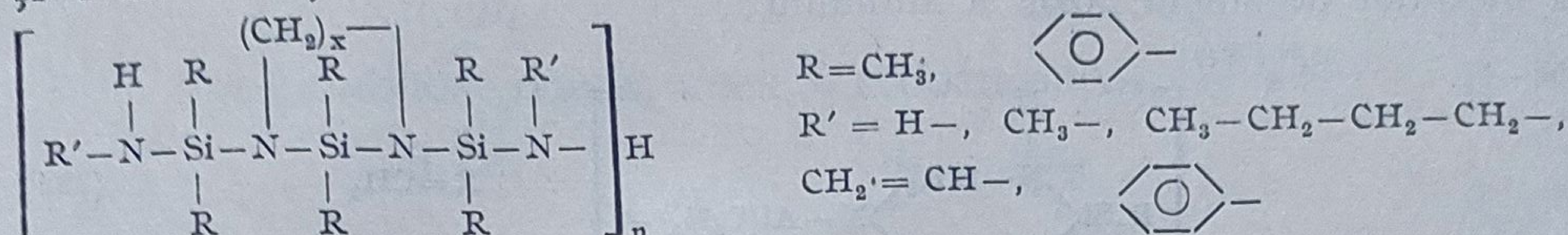
Introducerea punților diaminice, pare să prevină tendința de ciclizare și să crească stabilitatea legăturii Si—N [13]:



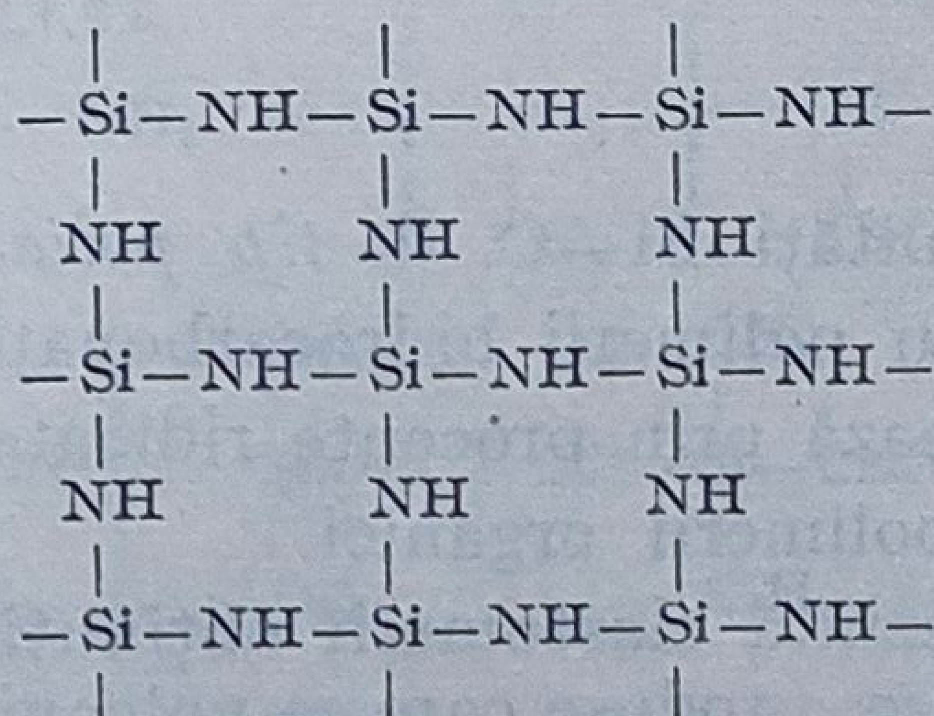
O altă posibilitate, cu efect analog, indicată în literatură, este cea a coordinării diferitelor metale (beriliu, cupru) cu *polimerul organosililaminic*. Beriliul tetraedric coordinat reduce viteza de hidroliză comparativ cu a polimerului necoordinat, iar cuprul, coordinat planar determină o rearanjare intramoleculară, generînd o structură în formă de scară, liberă de metal [284]:



O altă cale sugerată pentru stabilizarea punților Si—N, împotriva tendinței de ciclizare, este cea a formării unor punți de legătură între pozițiile 2 și 4 ale unităților Si—N:

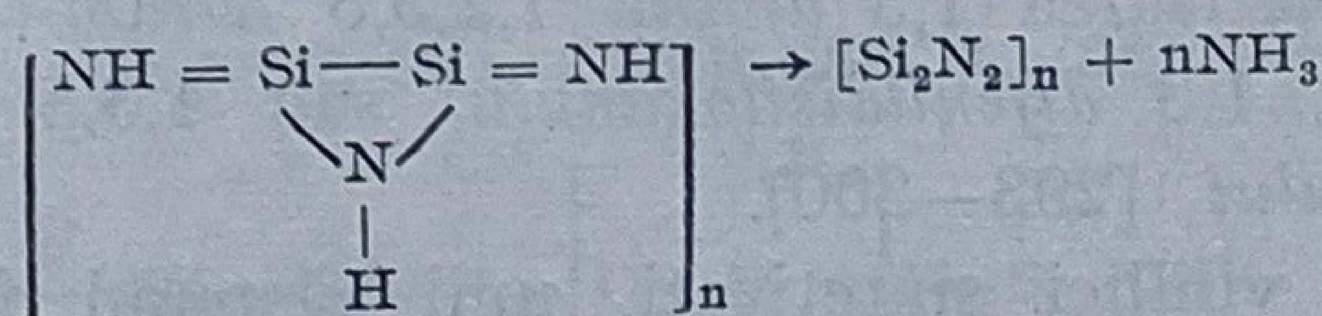


Prin amonoliza clorurilor polifuncționale de siliciu $HSiCl_3$ și $SiCl_4$ se formează *poli(ciclosilazani)*. Mult timp s-a presupus că produsul rezultat din tetraclorură de siliciu și amoniac în exces, are formula $Si(NH_2)_n$, dar cercetările lui M. Billy și I. Haiduc au dovedit ulterior, că acești polimeri au structură policiclică [285—288]:



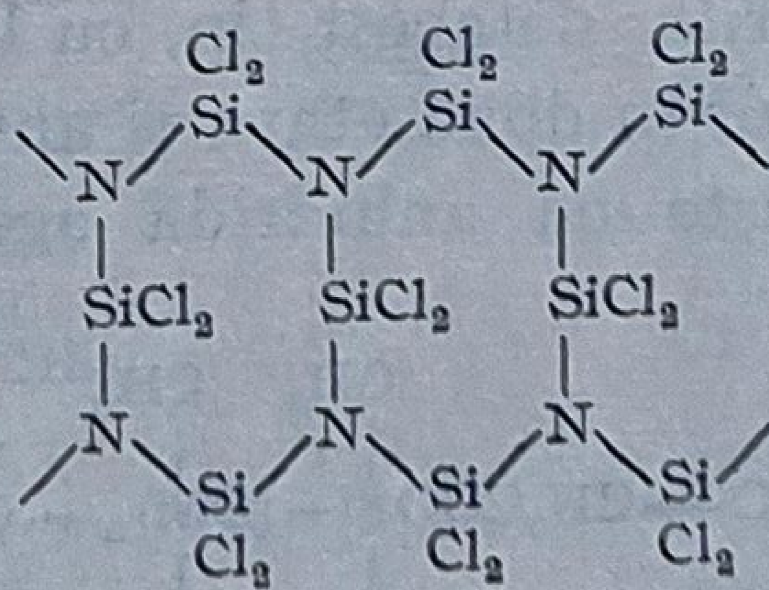
Prin piroliza acestui polimer se obține *nitrura de siliciu pură*.

Un compus macromolecular cu compoziția $[Si_2N_2]_n$ s-a obținut prin încălzirea *diimidoiminodisilanului polimer*, la temperatura de 400 °C [289]:

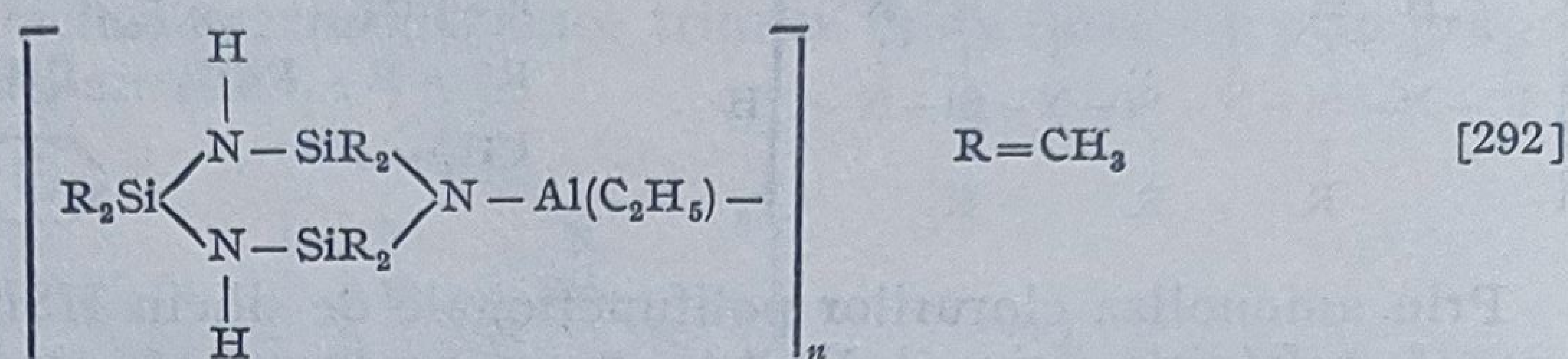


Deși se caracterizează prin termostabilitate avansată acest polimer se descompune la simplul contact cu atmosfera umedă.

Prin reacția tetraclorurii de siliciu cu azotul sub acțiunea descărcărilor electrice se formează compuși *monociclici* și *liniari* alături de *polimeri policiclici complecși* [290, 291]:



S-a propus de asemenea o metodă de obținere a *poli(alchilaluminiusilazanilor)*, conținînd în lanțul macromoleculelor o succesiune regulată a atomilor de siliciu, azot și aluminiu:



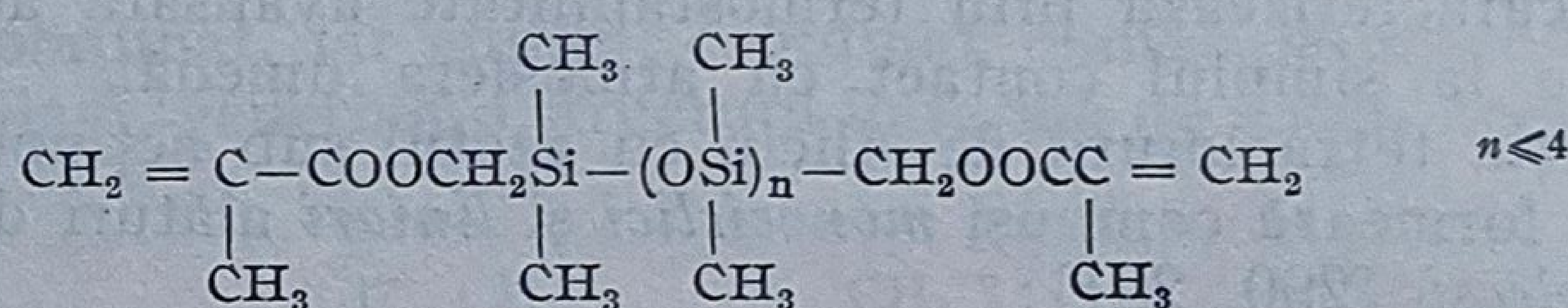
R=CH_3 [292]

4.2.1.3. **Polimeri cu legături Si–C**

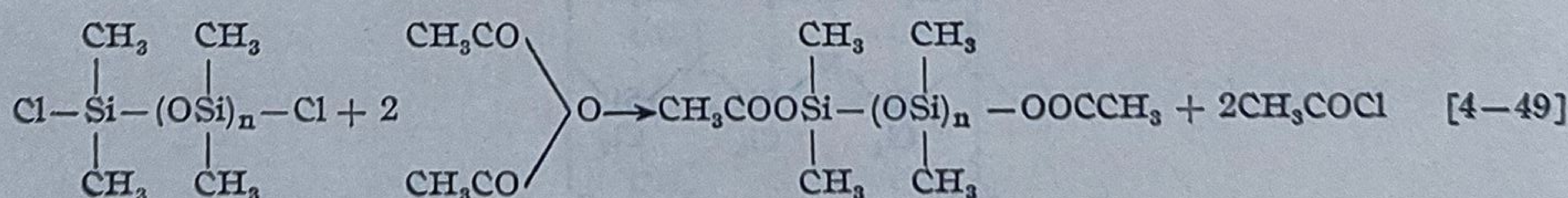
Polimerii ce conțin unități Si—C, de *tip polialchilenic* sau *poliarilenic* se aseamănă mai mult cu polimerii hidrocarbonați decît cu poli(organosiloxanii). Ei se caracterizează prin procente ridicate de carbon și în genere sînt mai căutați decît polimerii organici.

Un mare interes îl prezintă elastomerii obținuți din silani, care conțin grupe vinilice sau divinilice, produse care se vulcanizează ca atare sau după copolimerizare cu monomeri organici specifici (izopren sau butadienă). Combinațiile divinilice ale siliciului sînt în genere puțin studiate. S-a descris totuși obținerea *oligomerilor divinildimetilsiloxanici*, de asemenea prepararea și polimerizarea 1,3 *divinil* 1,2,3,3 *tetrametildisiloxanului*, 1,3 *divinil*, 1,3, *dimetil*, 1,3 *difenildisiloxanului* sau 1,3,5 *trivinil*, 1,1,3,5,5, *pentametiltrisiloxanului* [293—300].

Dintre compușii vinilici sintetizați, unii răspund formulei generale:

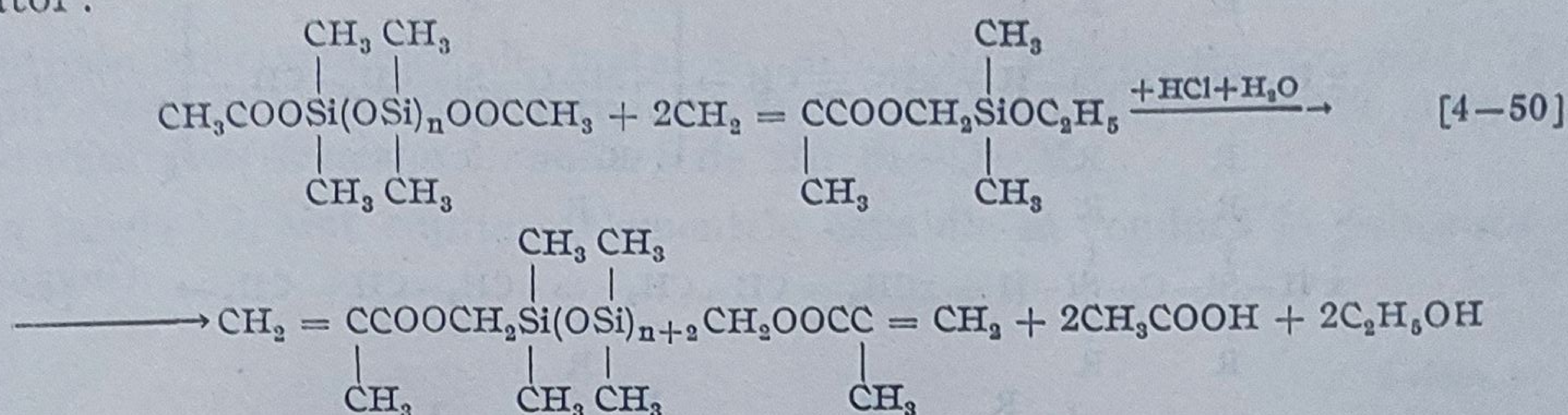


Pentru obținerea oligomerilor de acest tip, cu lanțuri mai lungi se preconizează efectuarea sintezei lor în două etape și anume: inițial *poli(αωdiclordimetilsiloxanul)* se încălzește cu anhidridă acetică [299]:

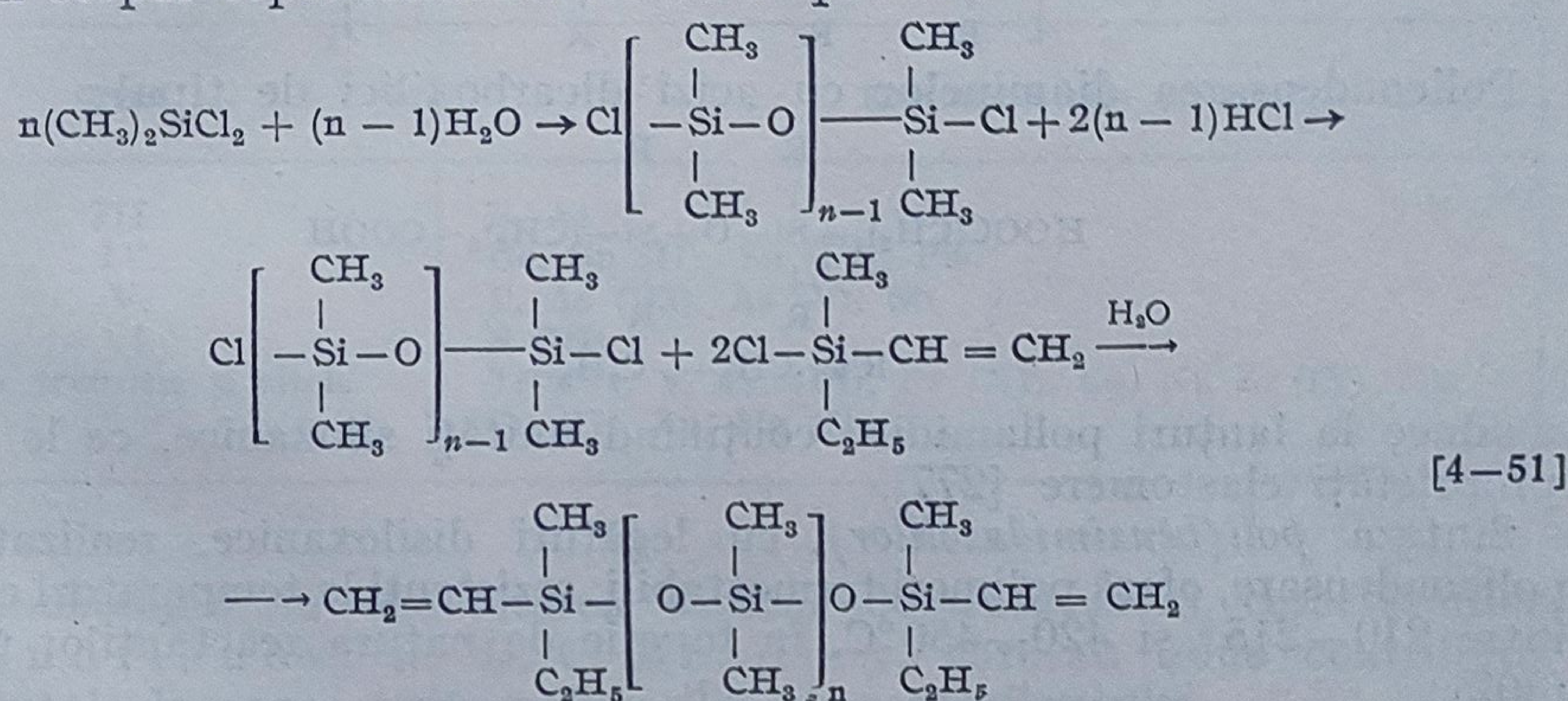


[4—49]

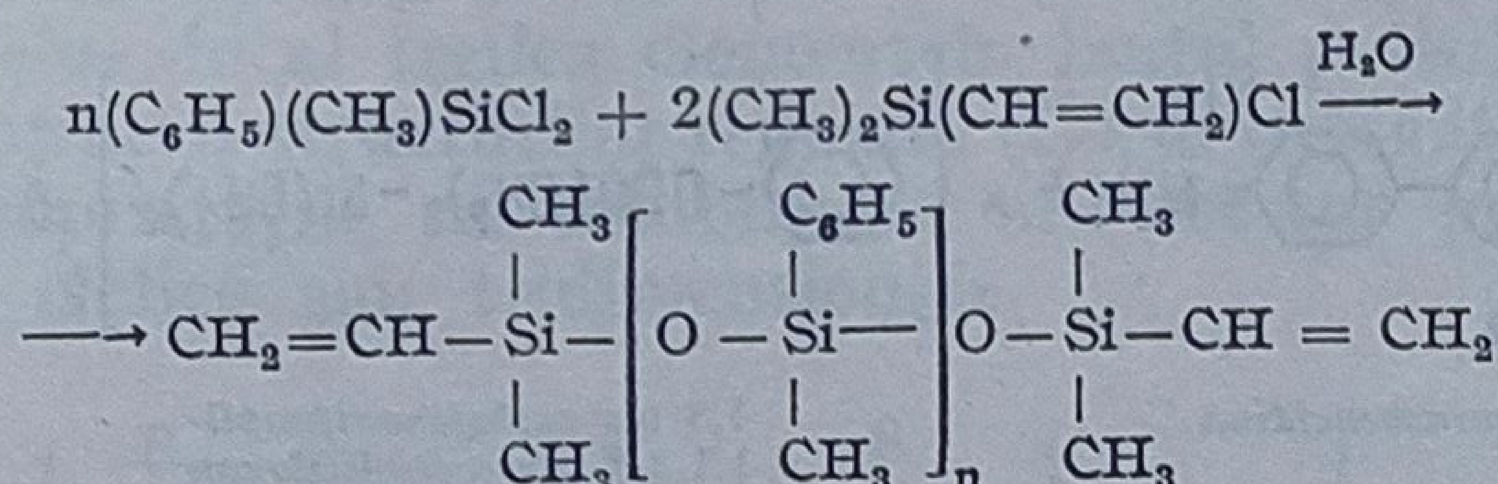
iar apoi se realizează reacția *poli(αωdiacetoxidimetilsiloxanului)* cu *(metacrilatmetil) dimetiletoxisilanul* în prezența acidului clorhidric, drept catalizator:



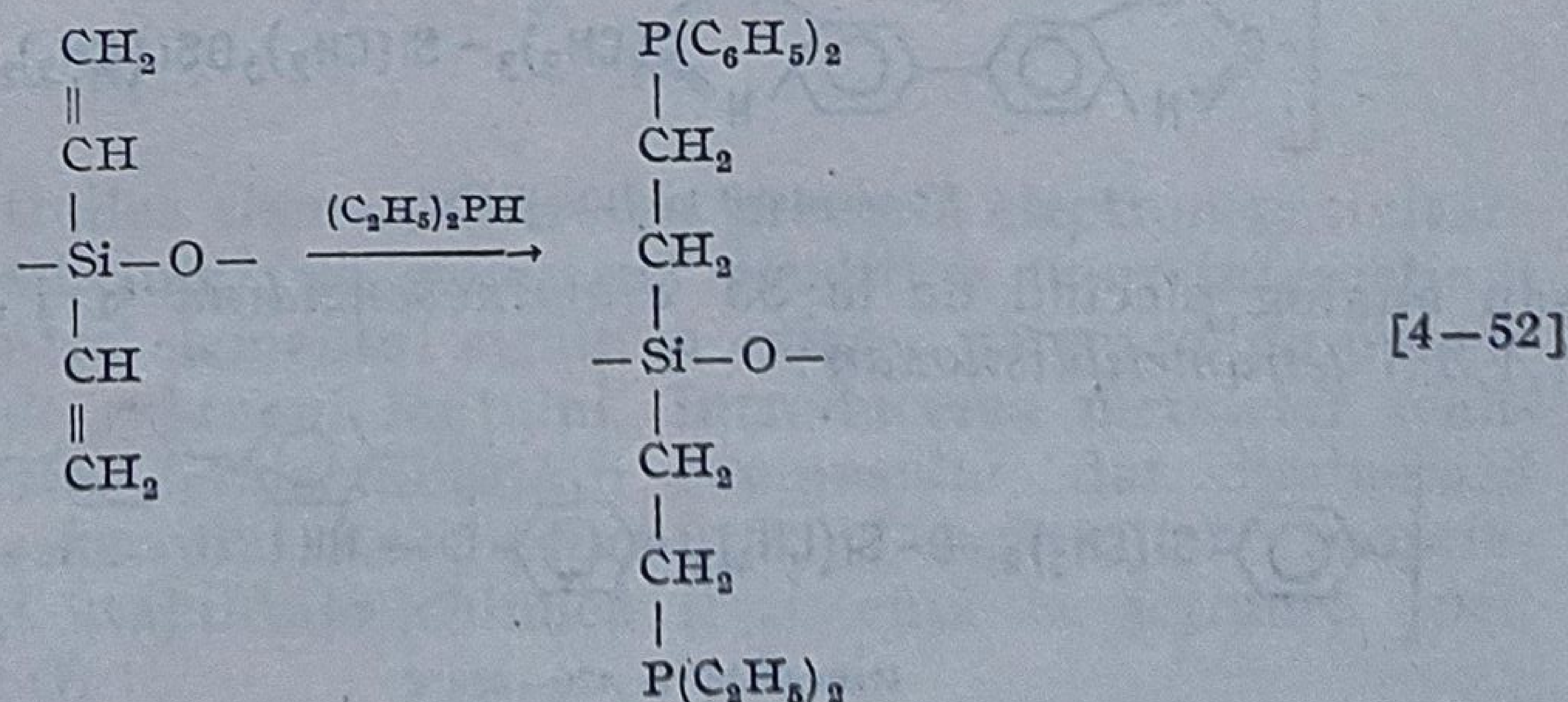
Sau sinteza *αω-divinilmetiletil* — și *αω-divinildimetil (fenilmetilsiloxanilor)*, în scopul copolimerizării lor cu izoprenul:



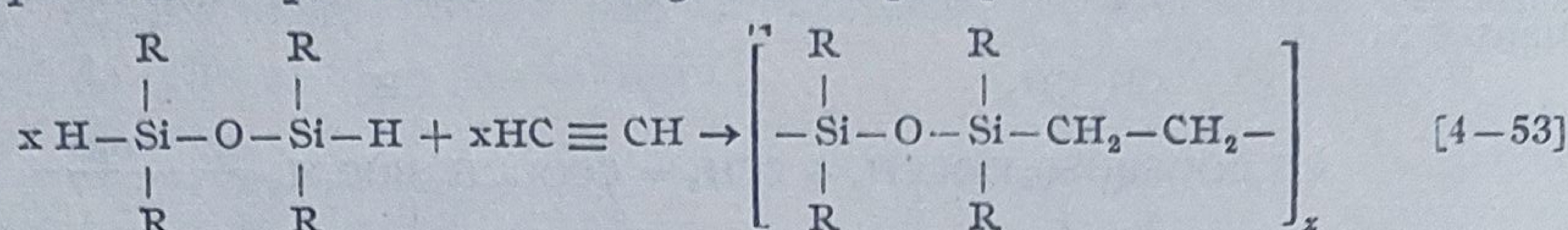
sau

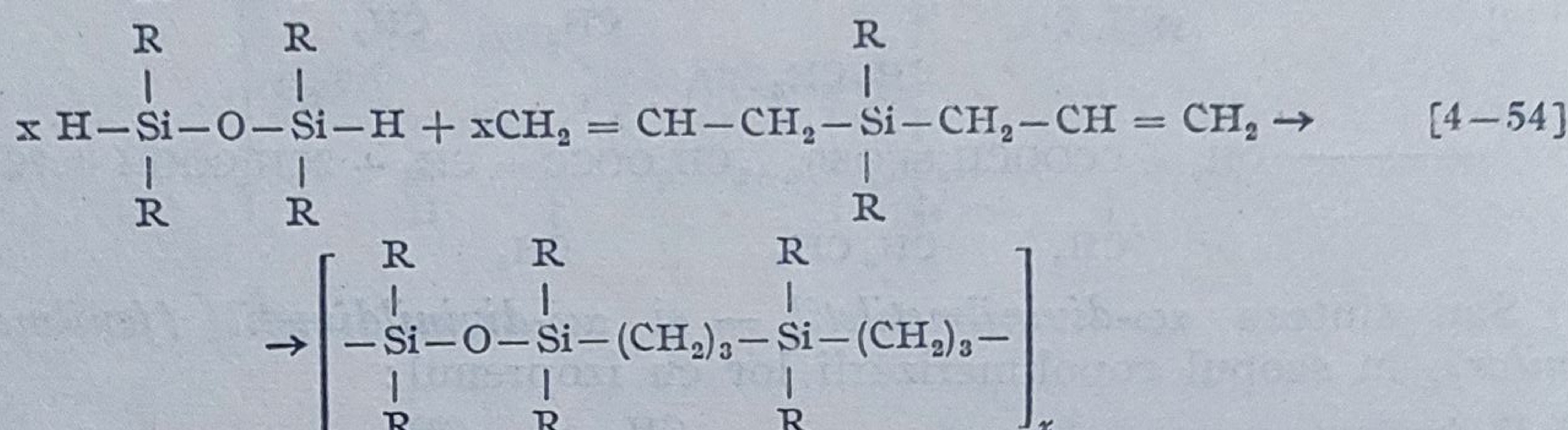


Prin adiția $(C_2H_5)_2PH$ la polisiloxani nesaturați este posibilă sinteza compușilor macromoleculari respectivi conținînd fosfor [301]:

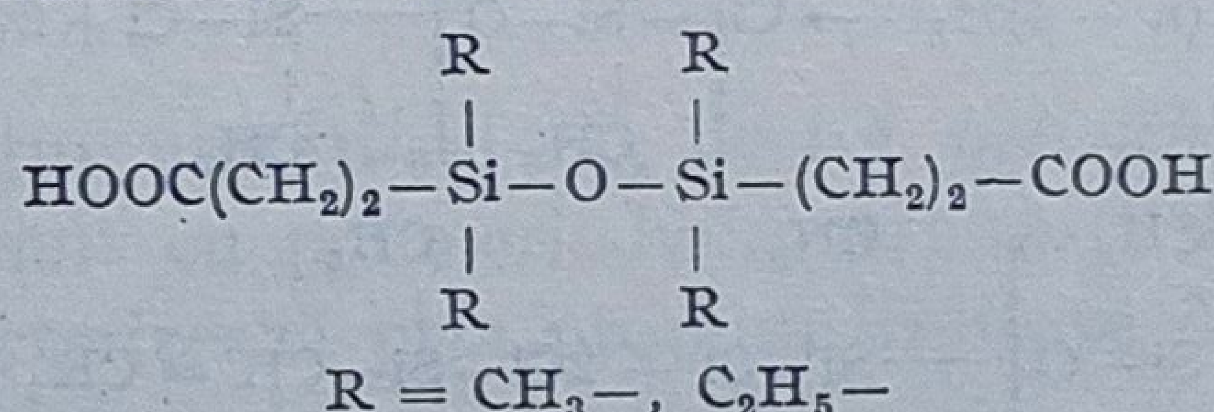


Introducerea unităţilor Si—C în macromolecula polisiloxanilor se realizează şi pe calea *copolimerizării migratoare* [277]:



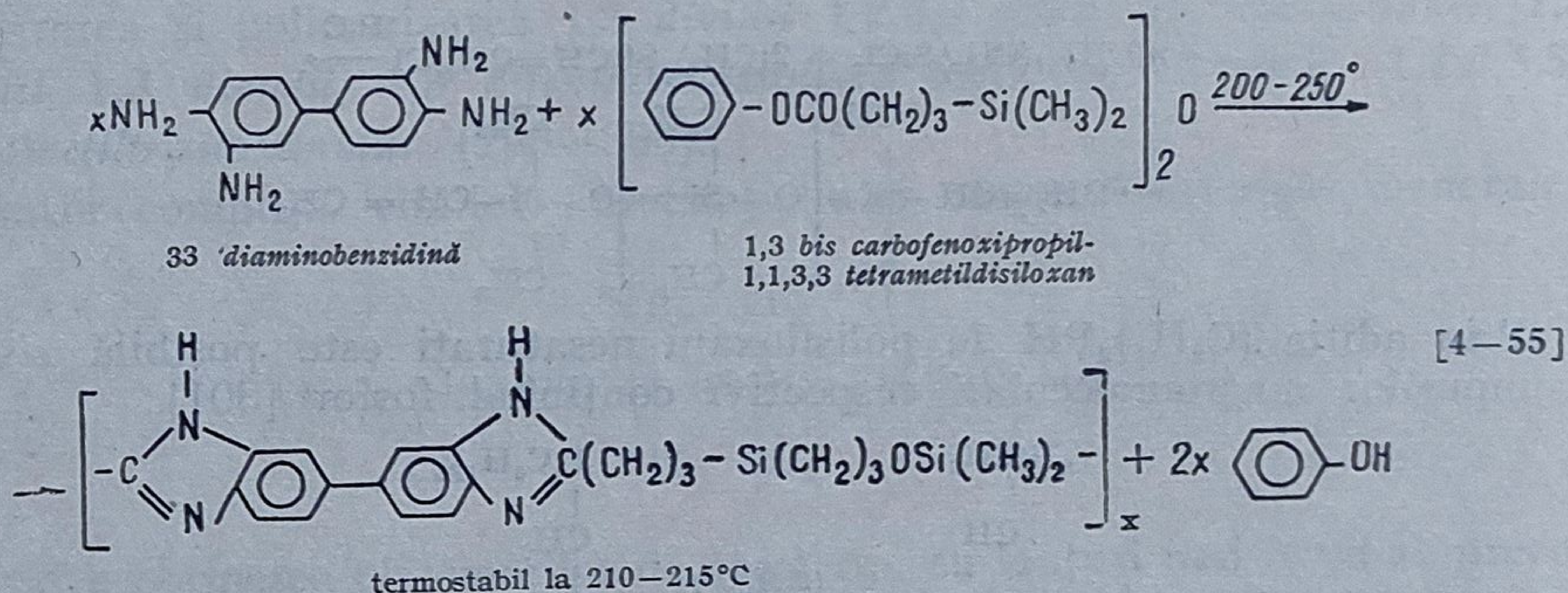


Policondensarea diaminelor cu acizi dicarboxilici de tipul:

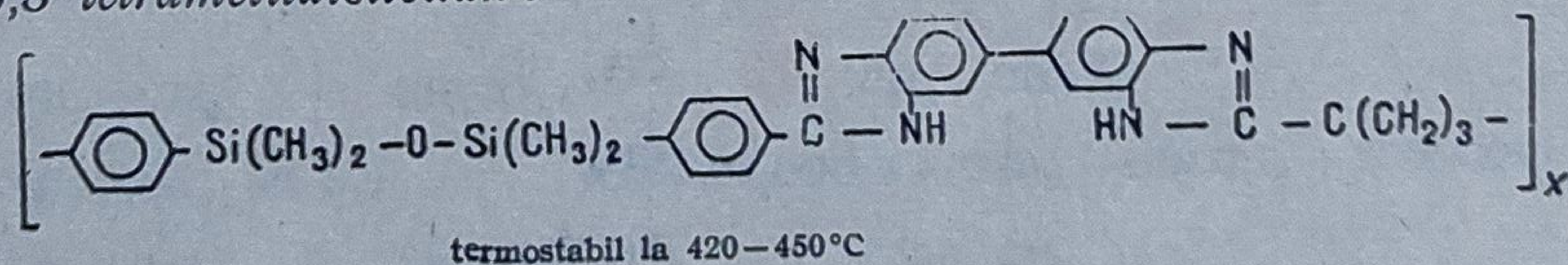


conduce la lanţuri poliamidice conţinînd unităţi siloxanice, ce le conferă proprietăţi elastomere [277].

Sinteza *poli(benzimidazolilor)*, cu legături disiloxanice, realizată prin policondensare, oferă polimeri termostabili, rezistenţi la temperaturi cuprinse între 210—215° şi 420—450°C, în funcţie de natura reactanţilor utilizaţi [302]:



sau analog plecînd de la 33' *diaminobenzidină* şi 1,3 *bis-p-carbofenoxifenil* 1,1,3,3 *tetrametildisiloxan*:



4.2.1.4. Polimeri cu legături Si–O–M

Introducerea atomilor de metal în *structurile poli(organosiloxanice)* în scopul creșterii stabilității termice a fost un stimul major pentru sinteza și studiul *poli(elementosiloxanilor)* de tip Si—O—M.

În tabela 32, sînt cuprinse elementele capabile să conducă la *poli(metalosiloxani)*.

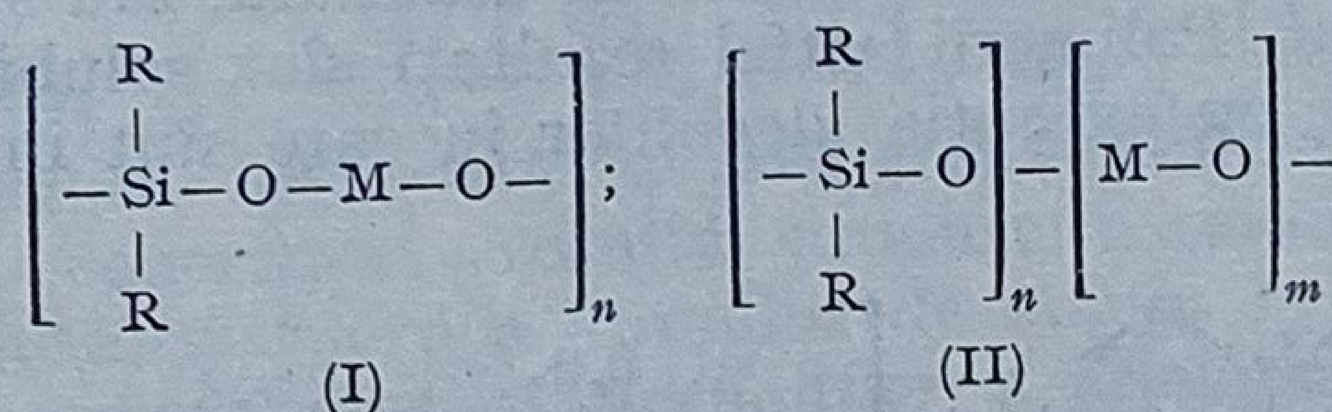
Tabela 32

Elemente capabile să conducă la poli(metalosiloxani) [19]
(—Si—O—M—)

Grupa	Elementul metalic
III	B, Al
IV	Ge, Sn (II), Sn (IV), Pb
V	P, As (III), As (V), Sb
VI	S (VI)
Metale de tranziție și altele	Ti (IV), V, Cr, (VI), Fe (III), Co, Ni, Zr (IV), Mg, Cu (II), Zn, Hg (II)

Merite deosebite în dezvoltarea acestui domeniu revin cercetătorilor K. A. Andrianov și D. C. Bradley, care au adus contribuții fundamentale la cunoașterea polimerilor elementosiloxanici.

Introducerea celui de al treilea element în lanțul polisiloxanic se poate face în direcția obținerii structurilor regulate (I) sau cu legături O—M, întîmplătoare (II). Proprietățile de solubilitate ale acestor polimeri pledează pentru structuri ciclice sau tridimensionale.

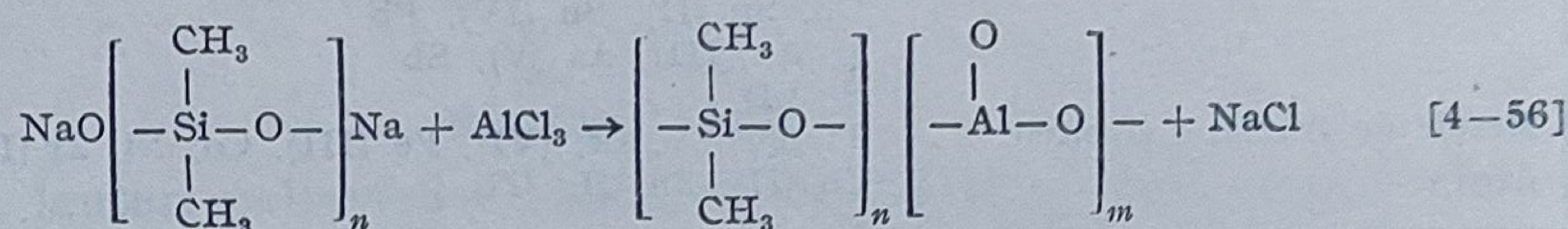


Atunci cînd cel de al treilea element introdus prezintă electronegativitate mai puternică decît a siliciului, se generează condițiile unor interacțiuni $p\pi - d\pi$ mai puternice între elementul străin și oxigen, care produc puncte de polaritate crescută de-a lungul lanțului. Introducerea metalelor realizează în genere creșterea termostabilității compusului, dar diminuiază în schimb, datorită caracterului ionic pronunțat al legăturilor, proprietățile de flexibilitate și stabilitate chimică (rezistență la acțiunea apei, acizilor minerali, bazelor).

Nu există pînă în prezent un studiu sistematic al stabilității hidrolitice caracteristice *poli(metilsiloxanilor)*. Se cunosc totuși, rezultate privind acțiunea acidului clorhidric la temperatura de 90° asupra *poli(aluminoxanilor)* sau *poli(titanoxanfenilsiloxanilor)*, ce relevă stabilități hidrolitice mai ridicate pentru Si—O—Ti, decît Si—O—Al—, dar inferioare compușilor Si—O—Si /8/. Caracterul ionic accentuat al legăturilor M—O, creează condiții favorabile atacului nucleofil asupra *poli(organosiloxanilor)*.

Tipul de polimeri, cel mai cunoscut, făcînd parte din această clasă, este cel conținînd legături Si—O—B— *poli(borosiloxanii)* și *poli(borodimetilsiloxanii)*. Se cunosc asemenea *poli(metalosiloxani)* în care un atom de bor revine la 3—100 atomi de siliciu, stabili hidrolitic și care se utilizează drept chituri [303]. Polimerii cu mai puțin de un atom de bor la 100 atomi siliciu, caracterizați prin mase moleculare cuprinse între 350 000-500 000 prezintă proprietăți elastice, se vulcanizează, au capacitate de autosudură, pe care însă la un contact prelungit cu umiditatea atmosferică o pierd la temperatura camerei, dar o manifestă în continuare la 100 °C.

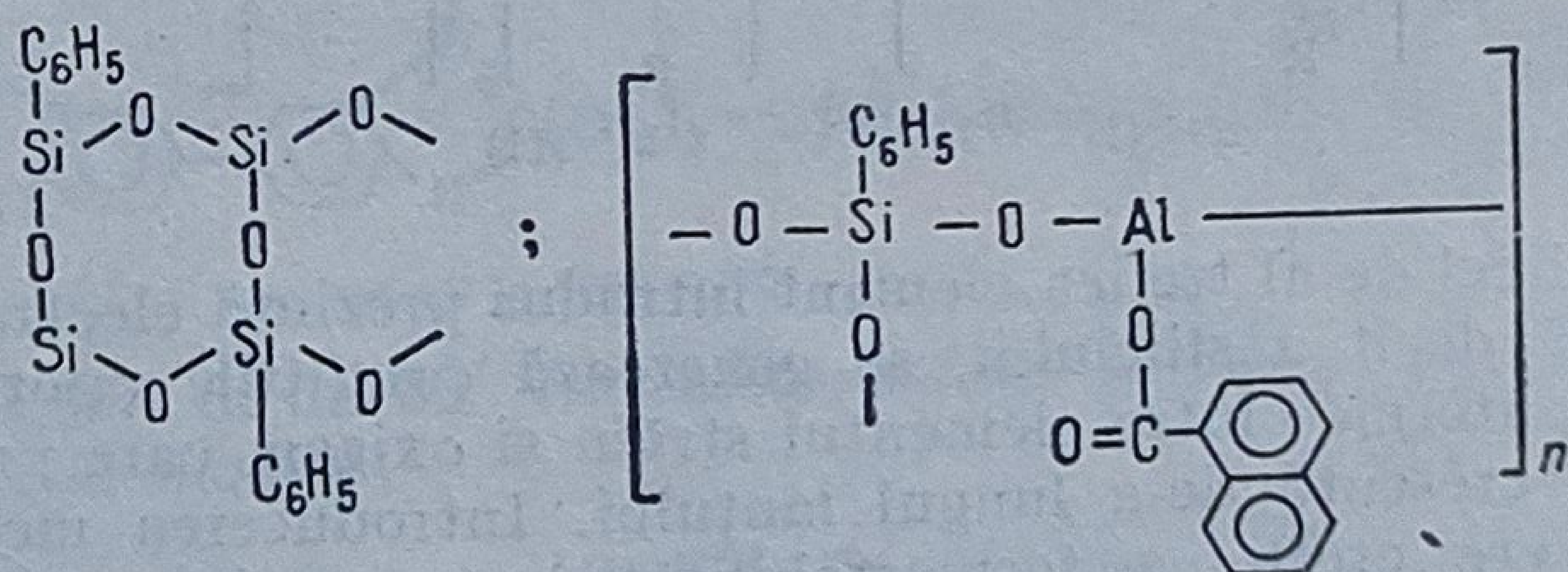
Poli(alumosiloxanii), se pot prepara folosind raporturi Si/Al variabile, după reacția [13]:



$$NaO\left[-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-O-\right]_n Na + AlCl_3 \rightarrow \left[-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-O-\right]_n \left[-\overset{O}{Al}-O\right]_m - + NaCl \qquad [4-56]$$

Polimerii caracterizați prin raporturi Si/Al mici, cuprinse între 0,8—1,3 se prezintă ca substanțe solide, fragile insolubile, indicînd structuri tridimensionale. Cei caracterizați prin raporturi mai mari 6,8—23,3 devin solubili la cald (150 °C) în solvenți polari și nepolari.

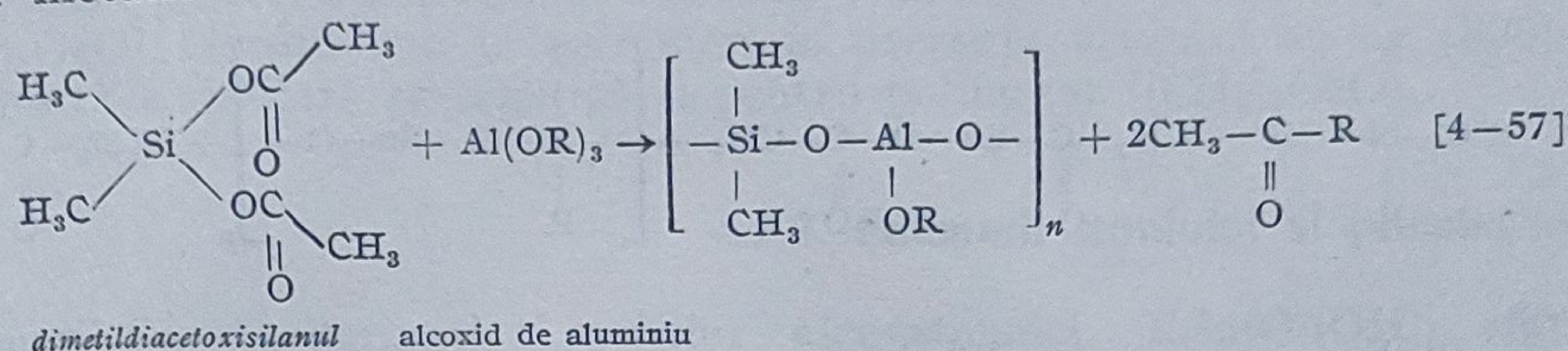
Proprietăți interesante prezintă *poli(alumofenilsiloxanii)*, avînd raportul Si/Al = 4, caracterizat prin completă infuzibilitate, dar bună solubilitate în solvenți organici. I se atribuie o structură asemănătoare *fenilsililsescvioxanului* ($C_6H_5SiO_{3/2}$). Pentru sinteza sa se utilizează *fenilsilanatul de sodiu* $C_6H_5Si(OH)_2$ (ONa) și naftenatul de aluminiu, sau sulfat de aluminiu și naftenat de sodiu. Polimerii astfel rezultați sînt solubili în majoritatea solvenților organici, cu excepția alcoolilor în care sînt insolubili:



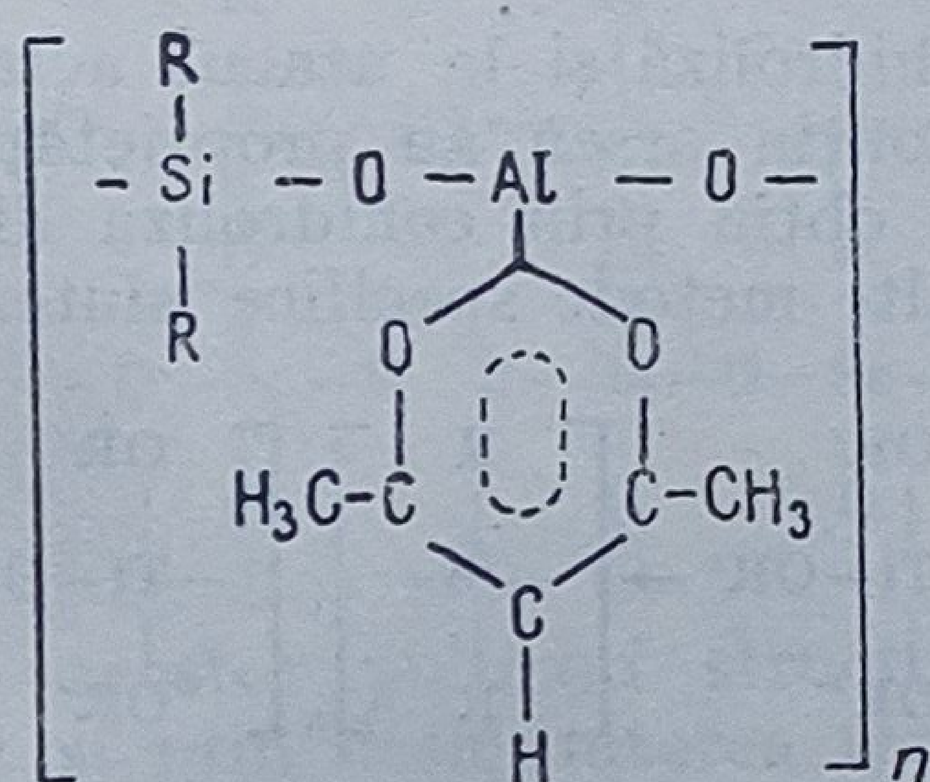
Fenilsililsescvioxanul

Rezistența mecanică redusă a filmelor obținute din soluțiile acestui polimer crește cu 20% prin încălzire timp de 10 ore la 120 °C.

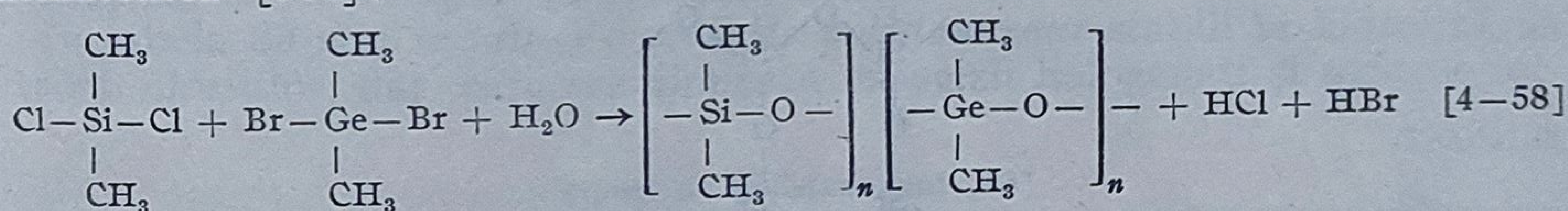
Poli(metalosiloxani) în care unitatea conținînd aluminiul se repetă cu regularitate se pot obține prin reacția dialchildiacetoxisilanului cu un alcoxid metalic:



Această metodă s-a folosit cu succes pentru obținerea compușilor chelați de aluminiu, prezentînd stabilitate hidrolitică crescută. De exemplu, *diizopropioxialuminiuacetilacetonatul* poate fi utilizat la prepararea *poli(alumosiloxanilor)* de tipul:



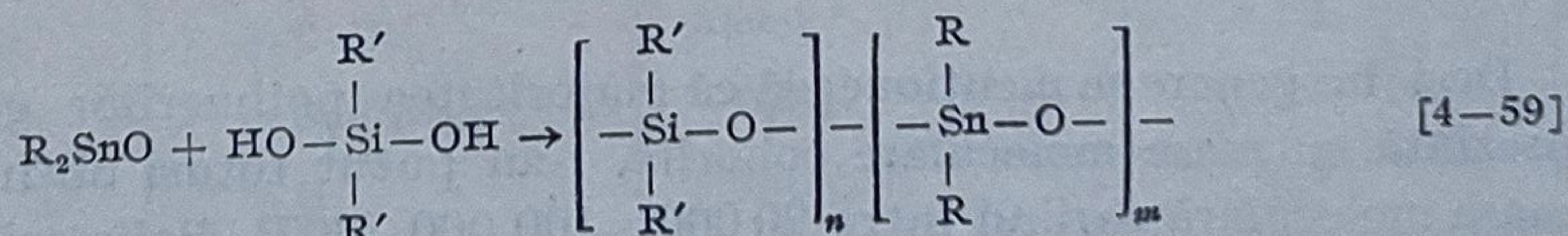
O altă metodă pentru obținerea *poli(metalosiloxanilor)* cu diferite raporturi Si/M este *cohidroliza* dimetildiclorsilanului cu dimetildihalogenura metalului respectiv. Pentru sinteza polimerilor de germaniu reacția este următoarea [304]:



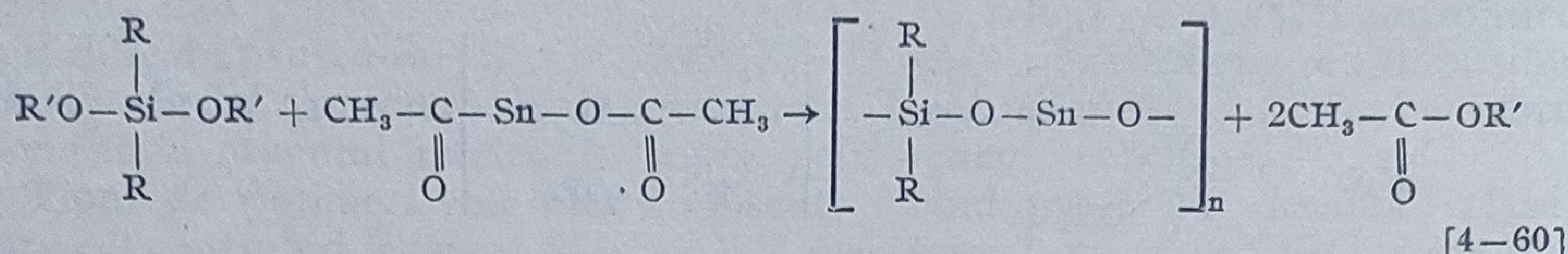
Prin polimerizarea ulterioară a *poli(germanosiloxanilor)*, în prezența acidului sulfuric concentrat, rezultă produse asemănătoare cauciucului.

Introducerea întîmplătoare a atomilor de staniu în lanțul polisiloxanic este posibilă prin *cohidroliza dihalosilanilor* și *dihalostanaților*. Compoziția finală a polimerilor depinde de viteza de hidroliză a reactanților și de ușurința cu care auto- sau intercondensează produsele de hidroliză.

Reacția dialchiloxidului de staniu cu dialchil sau diarilsilandiolul s-a folosit pentru prepararea *poli(stanosiloxanilor)*, cu raporturi variabile Si/Sn [305]:

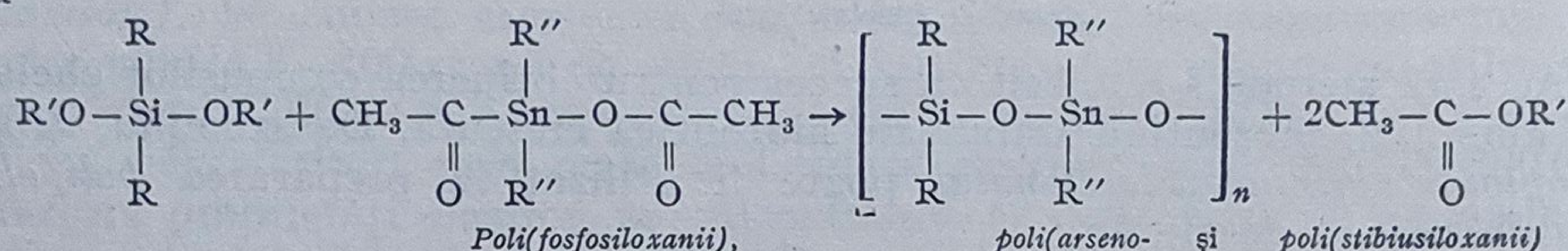


Dispunerea regulată a staniului de-a lungul lanţului macromolecular se poate realiza prin reacţia dialchildialcoxisilanului cu diacetoxistaniul (Sn^{II}) sau dialchildiacetoxistanatului (Sn^{IV}) [306]:



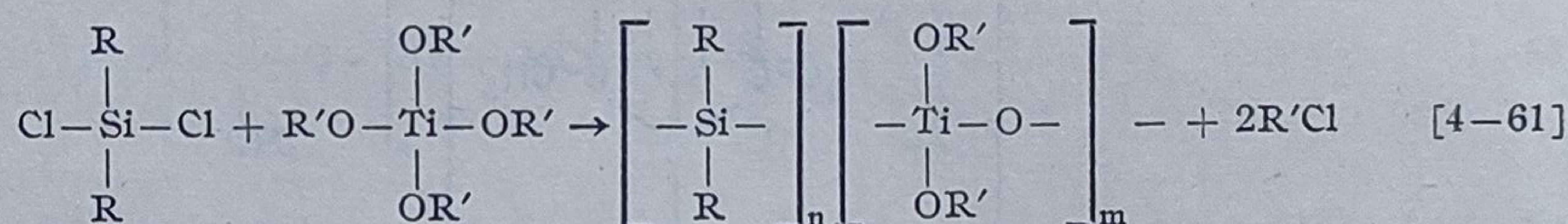
[4–60]

sau



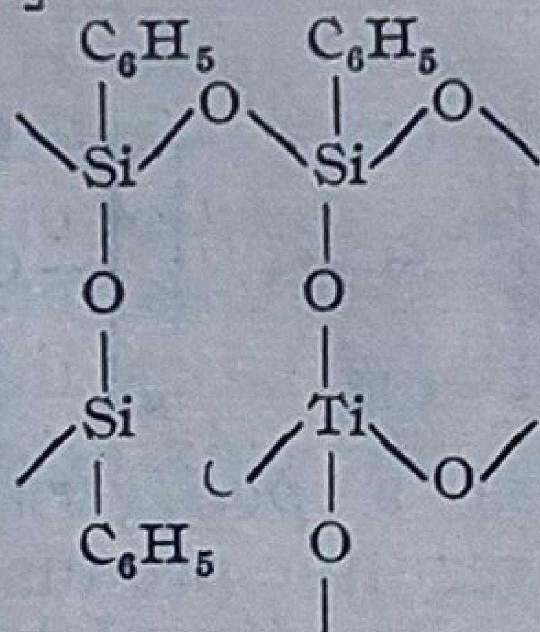
Poli(fosfosiloxanii), *poli(arseno-* şi *poli(stibiusiloxanii)* sînt uşor susceptibili la hidroliză şi la atacul acizilor sau bazelor. Polimerii solizi, răşinoşi ce conţin arsen au proprietăţi insecticide [8].

Poli(titanosiloxanii) se obţin prin cohidroliza diclorsilanilor şi alcoxizilor de titan, sau prin alte metode specifice sintezei poli(elementosiloxanilor):



[4–61]

Reacţia alcoxizilor de titan cu diacetoxisilanii favorizează dispunerea regulată a metalului de-a lungul catenei macromoleculare. Polimerii corespunzători raportului Si/Ti = 4 reprezintă materiale casante cu structura mixtă — ciclică şi liniară [7]:



Poli(titanoorganosiloxanii) sînt rezistenţi la acţiunea apei, se utilizează drept catalizatori în procesele de condensare, sau drept adezivi la smalţuri.

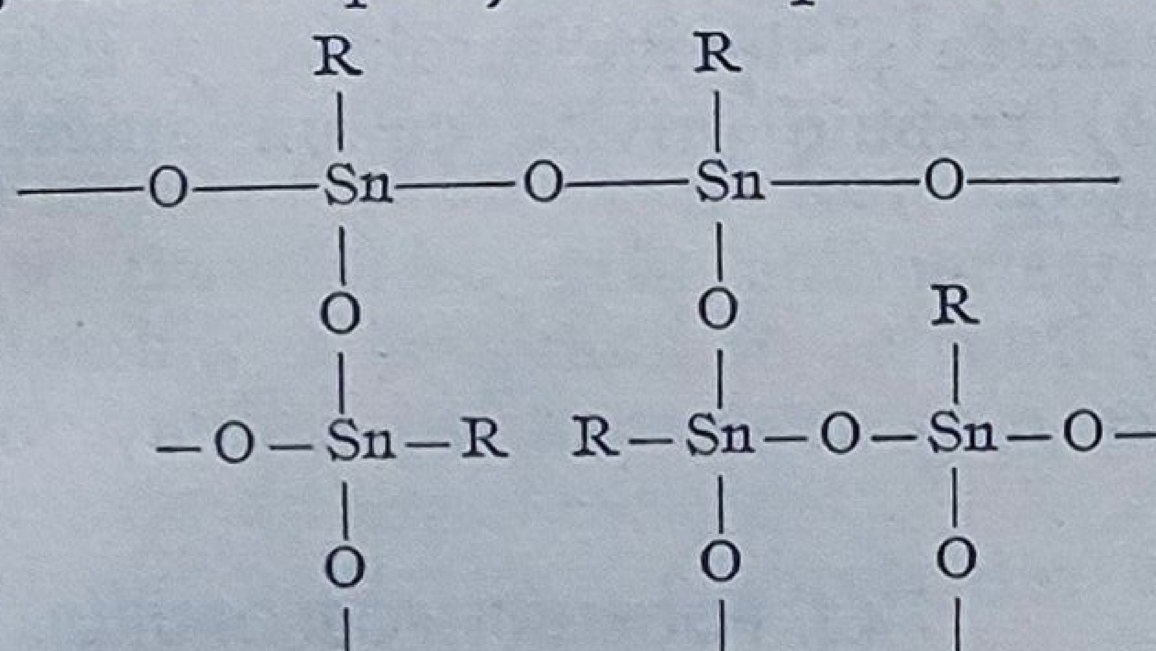
4.2.2. Polimerii germaniului

Deşi în genere se menţionează că majoritatea polimerilor germaniului se prezintă cu mase moleculare coborîte, s-au putut totuşi obţine produse cu masa moleculară variind între 20 000—100 000 [307]. Polimerii germaniului

sînt sensibili la acţiunea acizilor şi bazelor sub influenţa cărora se depolimerizează în compuşi cu masă moleculară mai mică, formînd astfel *tetrameri* : $[(C_6H_5)_2GeO]_4$. Aceştia în amestecuri apă-etanol revin la forma polimeră $[(C_6H_5)_2GeO]_n$ şi din nou la tetrameri în prezenţa acidului acetic [308]. O comportare similară se remarcă şi pentru polimerul $[(CH_3)_2GeO]_n$.

4.2.3. Polimerii staniului şi plumbului

Polimerii Sn—O, derivaţi ai acizilor alcanstanoici, RSn(O)(OH), sînt stabili hidrolitic, insolubili în cei mai mulţi solvenţi organici, solubili în alcooli alifatici inferiori, probabil urmare a transformării în esterii corespunzători. Evaporarea excesului de alcool şi tratamentul termic al reziduului format, condiţionează apariţia unor polimeri transparenţi de forma :



N o l t h e s atribuie acestor polimeri structuri reticulate. Asemenea combinaţii s-au obţinut şi prin deshidratarea termică a *acidului 1-butanstanoic* ; sînt caracterizate prin deosebită stabilitate la hidroliză şi prezintă o structură ciclică [309].

Conducînd polimerizarea acizilor distanoici în prezenţa alcalilor se formează substanţe ce conţin unităţi Sn—O—C, insolubile în acid clorhidric şi care nu se descompun la temperatura de 360°C.

În tabela 33 sînt cuprinşi o *serie de polistanoxani* stabili la hidroliză, la atacul alcaliilor, dar care reacţionează cu acizii halogenaţi şi sărurile lor.

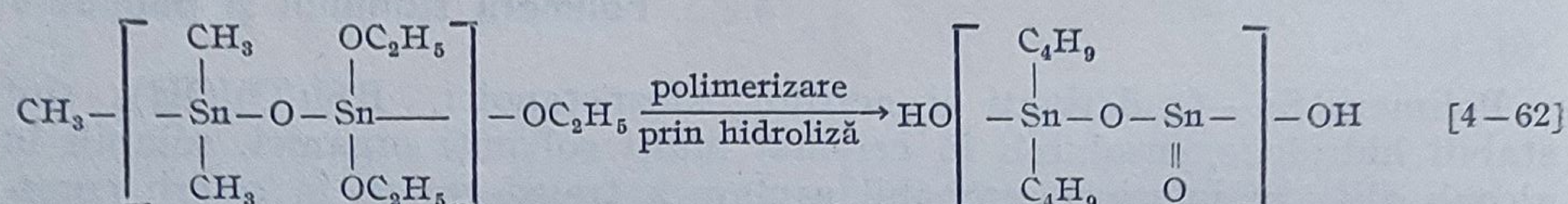
Tabela 33

Tipuri de polistanoxani [13]

$X-[-Sn(R)_2-O-]_n-Y$			
X	Y	R	n
R'O—	—R'	Alchil, aril	2—5
R—C(=O)—O—	—C(=O)—R'	Alchil	1
C_4H_9—	$—Sn(C_4H_9)_3$	$—C_4H_9$	2,5—14
OH—	—H	$—CH_2C_6H_5$	8,9

Polistanoxanii cu mase moleculare reduse pot fi utilizaţi în scopul stabilizării poli(clorurii de vinil).

În scopuri aplicative pot fi sintetizaţi *polistanoxani* prin hidroliza oligomerilor. Astfel folosind tetramerii solubili în benzen, prin hidroliză se realizează polimerizarea acestora obţinîndu-se compuşi macromoleculari insolubili şi infuzibili [310]:



Ca polimeri pe bază de plumb poate fi menţionat *cimentul de glicerină şi litargă*, care se întăreşte şi devine insolubil şi infuzibil. Structura *poli-(gliceratului de plumb)* trebuie privită ca un amestec de lanţuri liniare şi reţele tridimensionale.

4.3. POLIMERII FOSFORURUI, ARSENULUI ŞI STIBIULUI

4.3.1. Polimerii fosforului

În ultimii ani, polimerii cu fosfor au atras în mod deosebit atenţia printr-o serie de proprietăţi preţioase, fiind mai ales termostabili şi ignifugi.

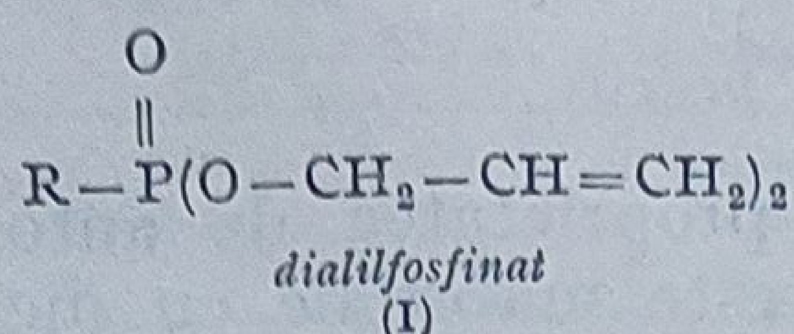
4.3.1.1. Polimerii fosforului conţinînd elementul în catena laterală

Pentru sinteza acestui tip de polimeri, în ultimii 20 de ani s-a studiat intens procesul de polimerizare al *combinaţiilor fosfoorganice* conţinînd grupa alilică. S-a constatat că gruparea nesaturată din esterii monoalilici ai acidului fosforic favorizează apariţia doar a polimerilor cu masă moleculară redusă.

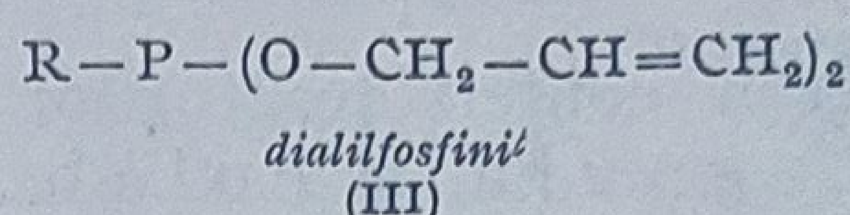
Unele combinaţii ale fosforului pentavalent, cu mai mult de o grupare alilică, furnizează polimeri reticulari. Creşterea masei moleculare a esterilor alilici ai acidului fosforic le limitează capacitatea de polimerizare.

Încercări de a polimeriza aceşti esteri s-au făcut mai ales în scopul obţinerii sticlelor organice care să prezinte pe lîngă proprietăţile obişnuite cerute

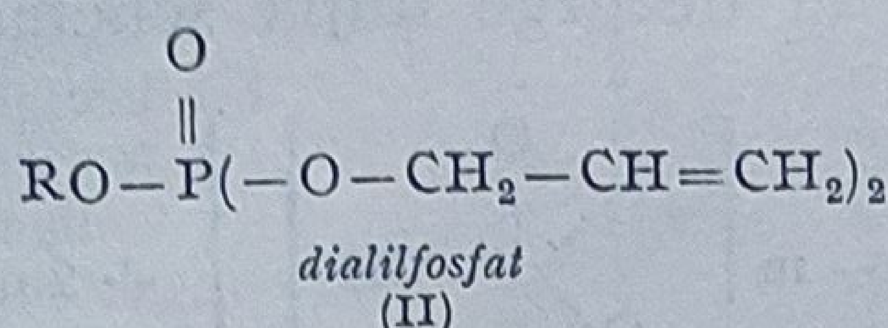
acestor materiale și stabilitate la foc. S-a reușit astfel sinteza a patru tipuri de combinații dialilice conținînd fosfor [311, 312]:



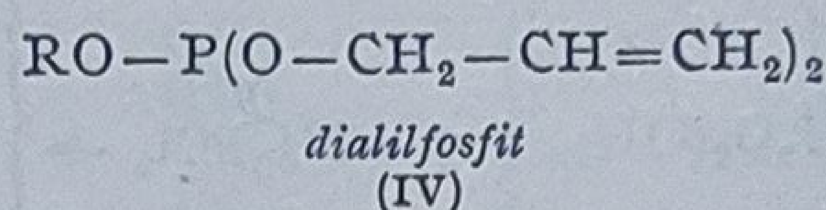
dialilfosfinat
(I)



dialilfosfinit
(III)



dialilfosfat
(II)



dialilfosfit
(IV)

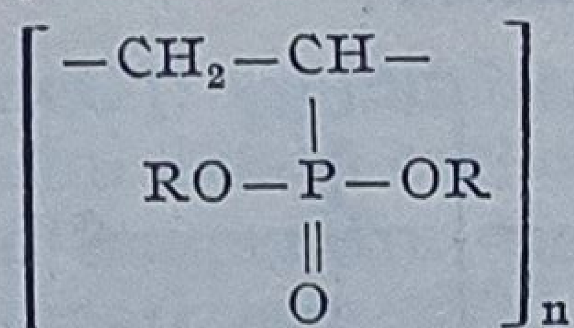
Unul dintre cei mai importanți esteri ai acidului fosforic este dialilfosfinatul, care prin copolimerizare cu metacrilatul de metil oferă un material cu același indice de refracție cu al sticlelor silicat.

În seria vinilică se observă că derivații fosfoorganici ce conțin 2 sau 3 grupări nesaturate, se transformă prin polimerizare în compuși macromoleculari sticloși, infuzibili și insolubili în solvenți organici, iar cei cu o singură dublă legătură vinilică polimerizează greu sau de loc. În schimb aceștia prezintă capacitate de copolimerizare.

Cîteva caracteristici ale polimerilor obținuți din esterii *acizilor vinilfosfinici* rezultă din tabela 34.

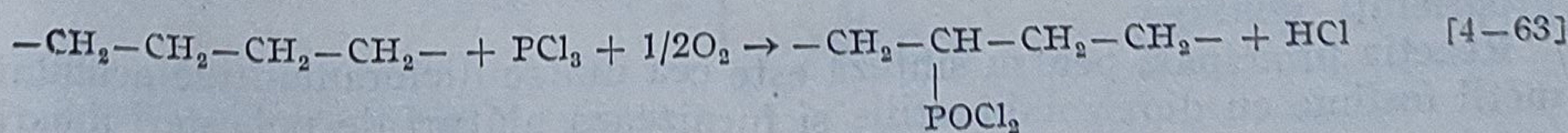
Tabela 34

Cîteva caracteristici ale polimerilor esterilor acidului vinilfosfinic [49]



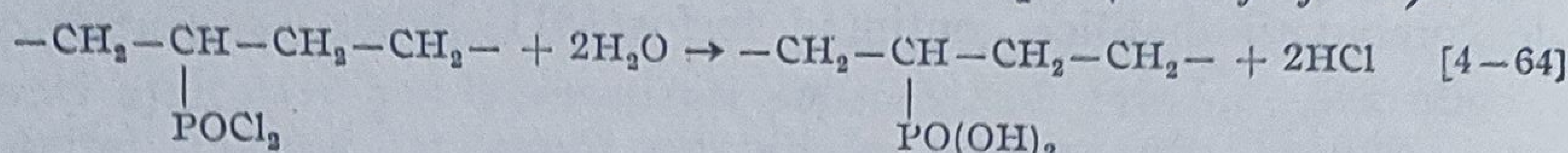
R	Masa moleculară	Temperatura de sticlizare °C	R	Masa moleculară	Temperatura de sticlizare °C
Metil	6 500	+50	Heptil	1 500	−55
Etil	3 800	−7	Izopropil	2 500	−25
Propil	7 030	−27	Izobutil	1 200	+ 5
Butil	1 300	−30	Izoamil	3 100	−17
Hexil	2 000	−56			

Fosforilarea unei serii de polimeri are de asemenea ca rezultat obținerea produselor cu atomi de fosfor în catena laterală. Astfel prin tratarea polietilenei cu masă moleculară mică (2 000) cu triclorură de fosfor și oxigen se formează *cloranhidrida acidului poli(etilenfosfinic)*:

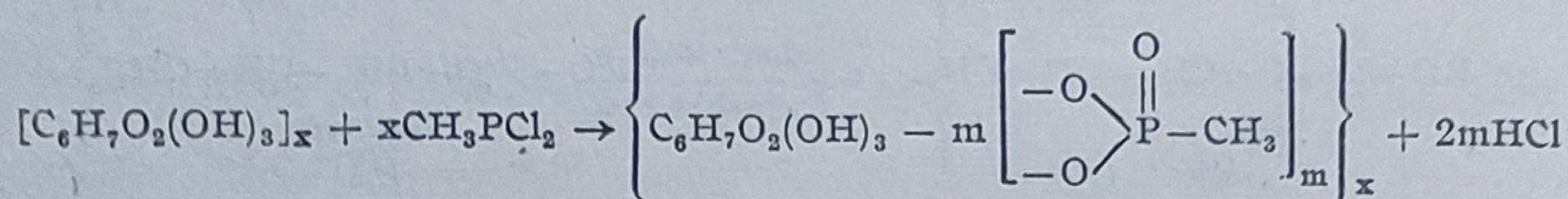


$$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2- + PCl_3 + 1/2O_2 \rightarrow -CH_2-\underset{POCl_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2- + HCl \qquad [4-63]$$

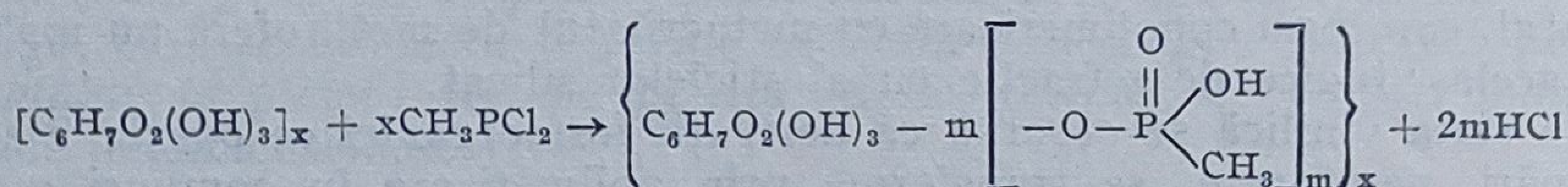
Prin saponificarea acestui produs rezultă *acidul poli(etilenfosfinic)*:



Pentru a conferi țesăturilor de bumbac proprietatea de autostingere Z. A. Rogovin și colab. au tratat aceste materiale cu dicloranhidrida acidului metil fosfinic [313]. Reacția decurge după schema:

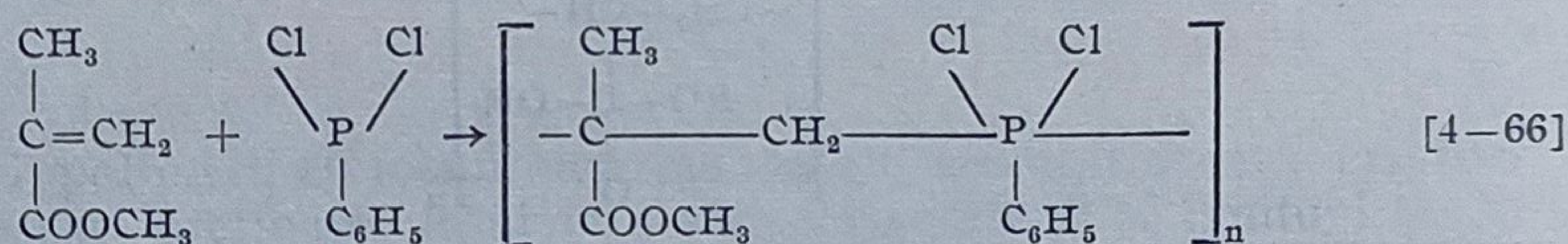


sau [4–65]

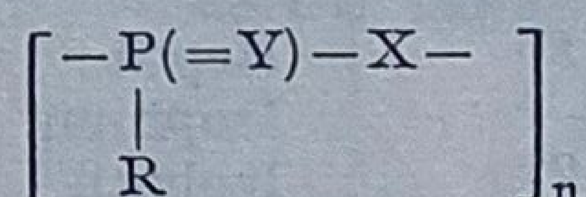


4.3.1.2. Polimeri cu legături C–P în catena principală

În anul 1954 s-au obținut primii copolimeri pe bază de acizi alchil- sau arilfosfinici cu olefinele, dienele și alți monomeri. Tratarea lor cu metanol îi transformă în polimeri conținînd *grupări fosfinoxidice* [314, 315]. Copolimerizarea decurge după schema:



P. R. Bloomfield a sintetizat polimeri cu legătura C—P în catena principală, corespunzători formulei generale [316, 317]:



în care: R — radical hidrocarbonat monofuncțional; X — grupă hidrocarbonată bifuncțională; Y — atom de oxigen sau sulf (la fosforul trivalent lipsește). Acest tip de polimeri rezultă prin condensarea combinațiilor organometalice bifuncționale de tip M-X-M în care: M= —MgCl, —MgBr, —MgI, Li sau K) cu *dihalogenarilfosfina*.

Numeroase lucrări sînt consacrate sintezei poliesterilor caracterizați prin prezența fosforului în catena principală, care manifestă pronunțate proprietăți ignifuge.

Reacția principală pentru sinteză este cea dintre dicloranhidrida acidului metil fosfinic cu dioxicombinațiile și furnizează alături de poliesteri liniari

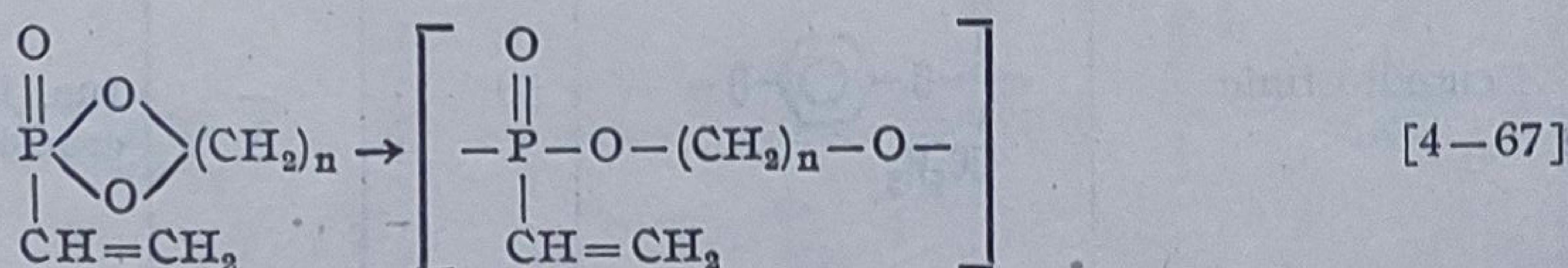
şi structuri ciclice. În tabela 35 sînt prezentaţi cîţiva esteri mai importanţi ai acidului metilfosfinic.

Tabela 35

Tipuri principale de poliesteri metilfosfinici [49]

Glicolul	Randamentul raportat la cel teoretic, %	η_{rel}	Temperatura de înmuiere °C
Etilenglicol	12	0,04	−52
Butilenglicol 1,3	23,2	0,04	−57
Butilenglicol 1,4	23,7	0,04	−53
Dietilenglicol	61,2	0,06	−59
Hexametilenglicol	40,7	0,07	−59
Trietilenglicol	41,0	0,06	−53

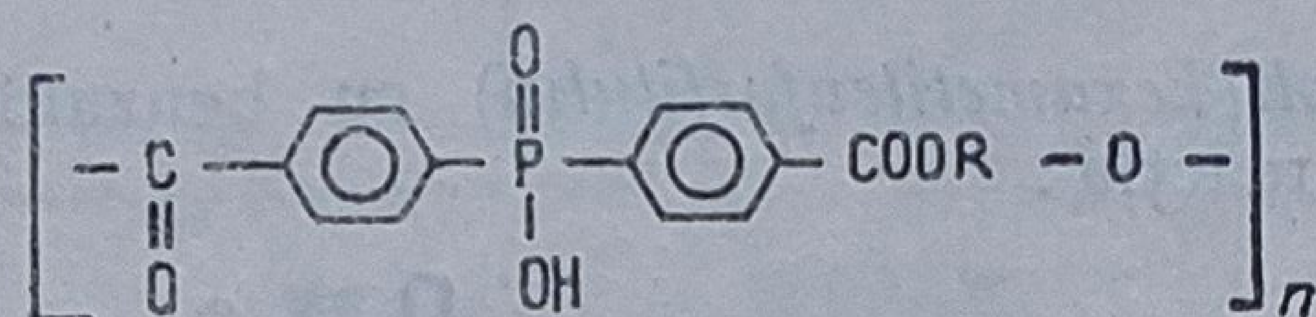
S-au sintetizat şi *poliesteri micşti* prin reacţia dicloranhidridelor acizilor metil- şi vinil fosfinici cu diferite dioxicombinaţii. Se cunosc de asemenea poliesterii acidului vinilfosforic cu diferiţi dioli sau obţinuţi prin polimerizarea esterilor ciclici în prezenţa apei la 140 °C, după reacţia [318]:



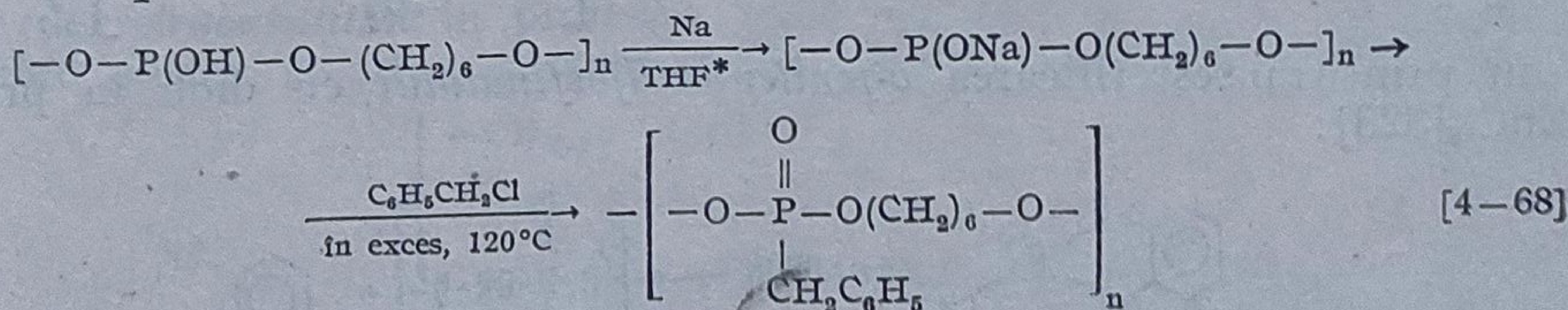
[4−67]

Înlocuirea legăturii C—P cu C—O—P în radicalul legat lateral la fosfor determină formarea polimerilor cu temperaturi coborîte de înmuiere. Dintre aceştia se menţionează cei pe bază de hidrochinonă cu diferiţi acizi ai fosforului (tabela 36) [319].

Răşini poliesterice cu proprietăţi schimbătoare de ioni rezultă prin acţiunea esterului metilic al acidului bis-(*p*-carboxifenil)fosfinic asupra etilen- şi dietilenglicolilor, prezentînd temperaturi de înmuiere de 231° sau 180C°. Structura acestui tip de polimeri este [320, 321]:



Polifosfinaţii rezultă pe bază de *poli(alchilenfosfiţi acizi)*. Astfel prin tratarea *poli(hexametilenfosfitului)* cu clorură de benzil se produce o masă albă, elastică, insolubilă în solvenţii organici obişnuiţi şi în apă. Reacţia poate fi reprezentată prin [322]:



[4−68]

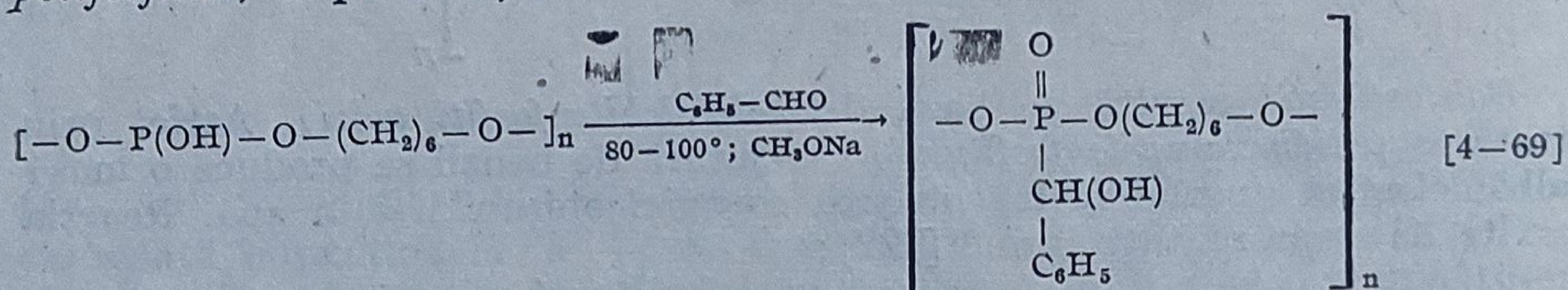
* THF = tetrahidrofuran

Tabela 36

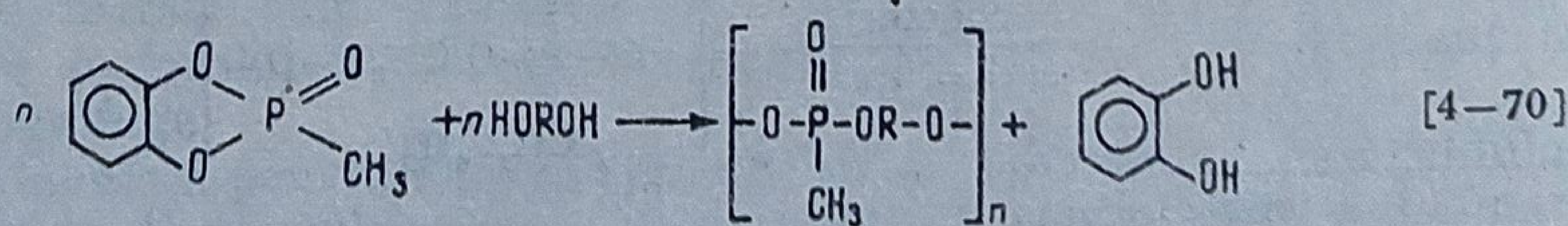
Cîteva caracteristici ale poliesterilor hidrochinonei cu diferiți acizi fosfinici [49]

Acidul	Formula unității structurale	Proprietățile polimerilor			
		Temperatura °C:		η_{rel}	Aspectul exterior
		înmuiere	formare a firelor		
Metilfosfinic	$-P(=O)(CH_3)-O-C_6H_4-O-$	63—65	73—74	0,10	Fragil, transparent
Fenilfosfinic	$-P(=O)(C_6H_5)-O-C_6H_4-O-$	83—85	94—95	0,16	Idem
Fenoxifosfinic	$-P(=O)(OC_6H_5)-O-C_6H_4-O-$	50	—	Ins. în crezol	Cauciucos
p-Nitrofenoxifosfinic	$-P(=O)(OC_6H_4NO_2)-C_6H_4-O-$	36—38	41—42	0,05	Rigid, maron deschis
p-Metoxifenoxifosfinic	$-P(=O)(OC_6H_4OCH_3)-C_6H_4-O-$	35—38	—	Insolubil în crezol	Rigid, transparent

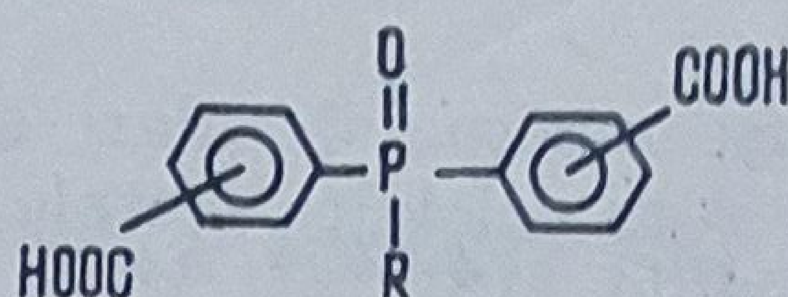
Prin tratarea *poli(hexametilenfosfitului)* cu benzaldehidă se formează *polifosfinat*, după reacția:



sau prin transesterificarea *o-fenilenmetilfosfinatului* cu dioli în prezența $ZnCl_2$ [323]:



Pentru sinteza poliamidelor, conținînd atomul de fosfor în catena de bază s-a propus utilizarea acizilor dicarbonici, cu structura [49]:



în care grupele carboxilice se găsesc în pozițiile 1,4 , 1,3 sau 1,2, iar R este un radical metil sau fenil.

Cîteva proprietăți ale poliamidelor obținute din acizi dicarbonici conținînd fosfor și hexametilendiamină sînt sistematizate în tabela 37.

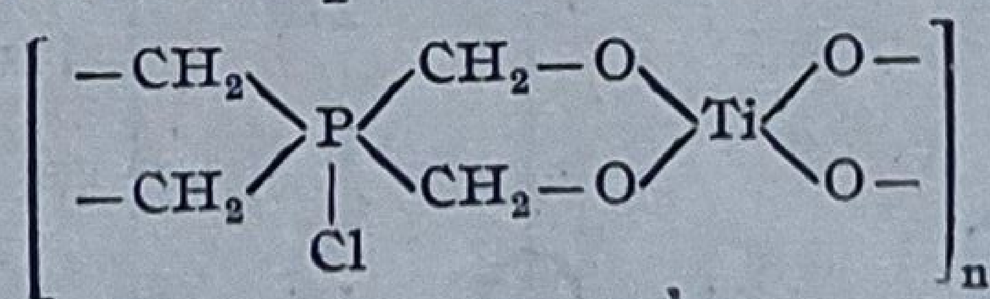
Tabela 37

Cîteva proprietăți ale poliamidelor obținute din acizi dicarbonici conținînd fosfor și hexametilendiamină [49]

Acidul	Temperatura, °C		η_{rel} la 20°
	de înmuiere	de formare a firelor	
p $HOOCC_6H_4-P(=O)(C_6H_5)-C_6H_4COOH$ *p*	190	230—231	0,42
p $HOOCC_6H_4-P(=O)(CH_3)-C_6H_4COOH$ *p*	182	202—205	0,32
m $HOOCC_6H_4-P(=O)(CH_3)-C_6H_4COOH$ *m*	134	170—172	0,36
$CH_3OP(C_6H_4CO\text{-}o)_2O$	122	142—144	0,18

Temperatura de înmuiere și formare a firelor la acest tip de poliamide este mai ridicată decît la cele pe bază de hexametilendiamină și acizii difenilmetancarboxilici, fapt ce se explică prin polaritatea crescută a grupei P(O)R față de cea metilenică.

Prin policondensarea *clorurii de tetrametilfosfoniu* cu cantități echimoleculare de *tetrabutiltitan* în prezența magneziului se formează un polimer conținînd fosfor și titan corespunzător formulei generale [324]:



El se prezintă ca o rășină transparentă incoloră ce poate fi trecută în stare infuzibilă prin tratare cu etilendiamină.

4.3.2. Polimerii arsenului şi stibiului

Faptul că aceşti compuşi macromoleculari sînt toxici şi nu prezintă avantaje faţă de analogii lor cu celelalte metale ale grupei exclude posibilitatea utilizării lor industriale [13].

S-a sintetizat totuşi o serie de polimeri conţinînd aceste tipuri de legături, cîţiva sînt prezentaţi împreună cu unele proprietăţi în tabela 38.

Tabela 38

Cîteva tipuri de polimeri conţinînd arsen în lanţul de bază

Polimerul	Temperatura de înmuiere °C	Temperatura la care începe pierderea în masă, °C	Solubilitatea
As—	400	280	în H_2SO_4 conc.
As—	400	280	Insolubil
O, As—, OH	400	60	Soluţii alcaline apoase
As—	180	270	Cloroform
OCH_3, As—, Br	300	310	Cloroform
As—, H_3CO, OCH_3	220	250	Cloroform
As—	270	100	Cloroform
S, As—	90	230	Amestec benzen : cloroform

Polimeri cu masă moleculară mică, au fost sintetizați și din categoria celor care conțin 3 tipuri de elemente în lanț, printre care menționăm: As—O—Si, Sb—O—Si, As—O—Sn [325—327].

4.4. POLIMERII SULFULUI, SELENIULUI ȘI TELURULUI

4.4.1. Polimerii sulfului

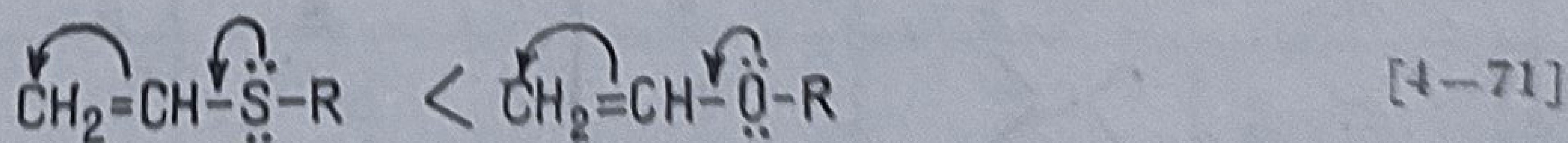
Printre combinațiile sulfoorganice se cunosc o serie de monomeri polimerizabili care se pot transforma în produse cu proprietăți prețioase. Pînă în prezent se citează trei direcții principale de utilizare a acestor compuși macromoleculari, care de altfel stimulează și dirijează sinteza lor chimică.

Prima este sinteza prin polimerizare și copolimerizare a combinațiilor reprezentînd analogi ai unor monomeri sulfuroși de natura eterilor vinilici, esterilor acrilici și metacrilici urmărind în principal înlocuirea atomului de oxigen cu atomul de sulf.

O a doua direcție de studiu privește metode de introducere a grupelor conținînd sulf în macromoleculele unor polimeri clasici cum ar fi polistirenul, poli(clorura de vinil) în scopul modificării proprietăților acestora.

În sfîrșit a treia cale vizează combinațiile heterocatenare, cu sulf. Interes deosebit prezintă studiile referitoare la obținerea polimerilor termostabili cu sulf în catenă, alături de sulf sub formă de grupe sulfurice sau sulfonice la nuclee fenilice.

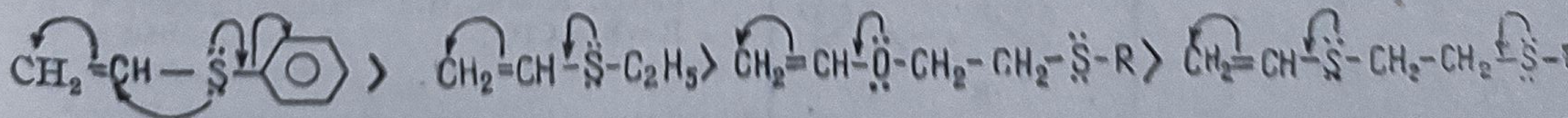
Polimerii vinilalchilsulfurici se caracterizează prin coexistența grupării vinilice și a atomului de sulf. Mai bine studiați în această categorie sînt *polimerii sulfurilor vinilice α, β nesaturate* [328—330]. Polimerizarea acestor sulfuri s-a realizat atît pe cale radicalică cu inițiatori specifici, cît și pe cale ionică. Catalizatori de tip cationic, de natura $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ și $SnCl_2$, care favorizează polimerizarea cu un bun randament a esterilor *alchilvinilici*, manifestă inerție în cazul *vinilachilsulfurilor*, pentru polimerizarea cărora este nevoie de cantități importante de catalizatori și durate îndelungate de reacție. Se consideră că o asemenea inerție s-ar datora caracterului nucleofil mai redus al dublei legături vinilice din combinațiile disulfurice, comparativ cu analogii lor cu oxigen și formării la atomul de sulf a unor *complecși de tip donor-acceptor*, relativ mai stabili:



[4—71]

Tendința de polimerizare a monomerilor de acest tip, permite dispunerea lor în următoarea serie:

[4—72]
[4—73]



Mecanismul polimerizării ionice a *esterilor tionilici* în prezența catalizatorilor de bor *(eterați ai trifluorurii de bor)* decurge sub acțiunea promotorilor formați în prezența urmelor de umiditate.

Polimerizarea pe cale radicalică a acestor monomeri decurge cu viteze crescute comparativ cu polimerizarea cationică.

Legături duble deosebit de active prezintă *vinilalchilsulfonele*, dar polimerizarea acestora este puțin cercetată. Se cunosc însă o serie de copolimeri cu proprietăți valoroase. Astfel cei pe bază de *alchil* și *aril izopropenilsulfone*, de tipul $RSO_2C(CH_3){=}CH_2$, cu compuși conținînd legătura $-C{=}C-$ (acetat de vinil, metacrilat de metil, stiren, acrilonitril, clorură de vinil, etc.) se utilizează ca folii rezistente, pelicule, compoziții de presare [331].

Polimerii și *copolimerii aminoarilvinilsulfonelor* își găsesc aplicații în domeniul coloranților macromoleculari, căci conțin un număr considerabil de grupe aminice, capabile de diazotare [332].

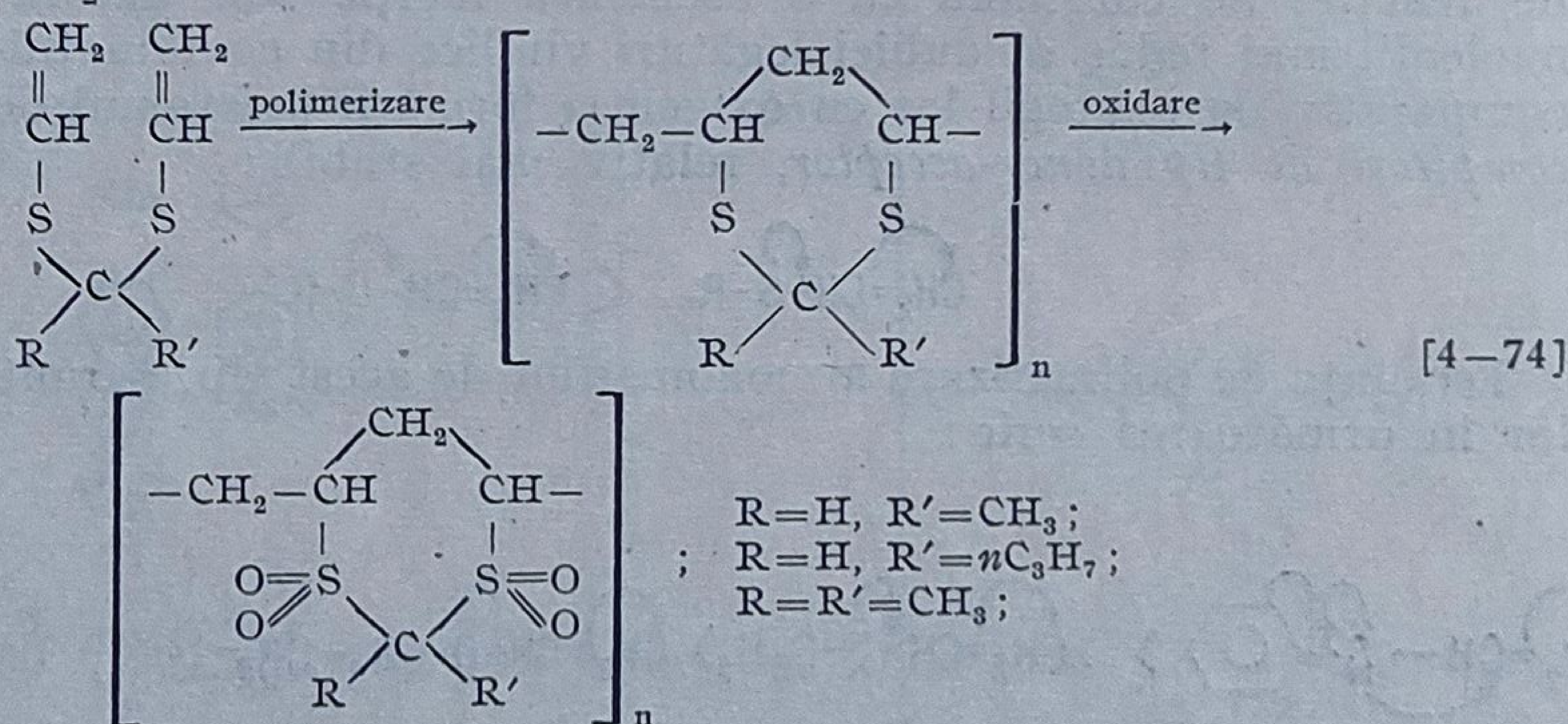
Polimeri conținînd legătura S—C rezultă și prin polimerizarea tioacrilaților și tiometacrilaților; proprietățile lor sînt cuprinse în tabela 39.

Tabela 39

Tipuri de homopolimeri ai esterilor acizilor tio- și metacrilic și valoarea temperaturii lor de topire [49]

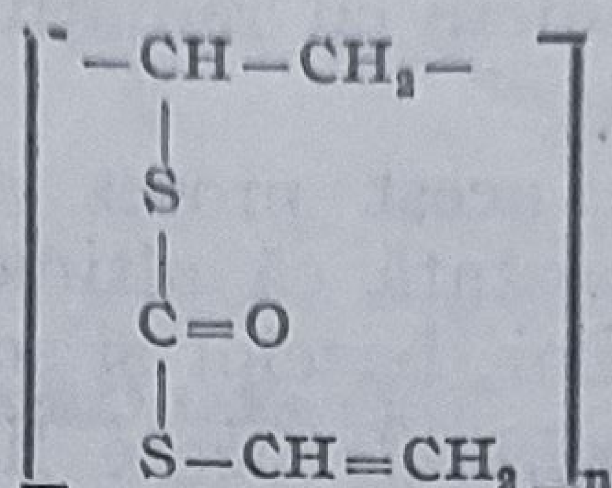
Radicalul grupei esterice	Tioacrilatul	Metacrilatul	Tiometacrilatul
Metil	—	144	152
Etil	—	65	127
Izopropil	—	95	140
t-butil	98	—	193
Fenil	101	152	169
4-clorfenil	—	154	172
Pentaclorfenil	—	250	250

Divinilmercaptanii și *divinilmercaptolii* polimerizează după un *mecanism inter-intramolecular* conducînd la formarea ciclurilor de-a lungul lanțului. Oxidarea acestor compuși cu apă oxigenată conduce la *sulfone* solubile și fuzibile [333].



În alte condiții [334] *divinilmercaplanii* și *divinilmercaptolii* furnizează prin polimerizarea radicalică elastomeri.

C. G. Overberger a arătat că *esterul SS' divinilic al acidului ditiocarbonic* $CH_2 = CH-S-CO-S-CH = CH_2$ formează în funcție de condițiile polimerizării produse de diferite structuri și proprietăți [335]. Partea solubilă a polimerilor săi, corespunde următoarei structuri:



Conducînd polimerizarea esterului divinilic în soluție, conținutul în polimer solubil crește. El conține în aceste condiții *cicluri de etilenditiocarbonat* legate prin punți etilenice, iar mecanismul polimerizării este cel *intra-intermolecular*.

În ultimul timp reține atenția sinteza polimerilor din derivații *acidului vinilsulfuric*, mai ales a *vinilsulfofluorurii* și *vinilsulfoclorurii*. Asemenea polimeri conțin grupe funcționale, dotate cu o deosebită reactivitate, permițînd numeroase transformări polimer-analoge. Aceste reacții sînt importante cînd se impune obținerea combinațiilor macromoleculare ale căror monomeri nu sînt cunoscuți sau prezintă capacități de polimerizare extrem de reduse.

W. Kern și colab. săi au obținut *vinilsulfonamide polimere* utilizînd *poli(sulfoclorură de vinil)* sau *poli(sulfofluorură de vinil)* [336,337]. Cîteva date cu privire la polimerizarea acestor derivați sînt cuprinse în tabela 40.

Tabela 40

Transformarea poli(sulfofluorurilor (clorurilor) de vinil) prin reacții cu aminele

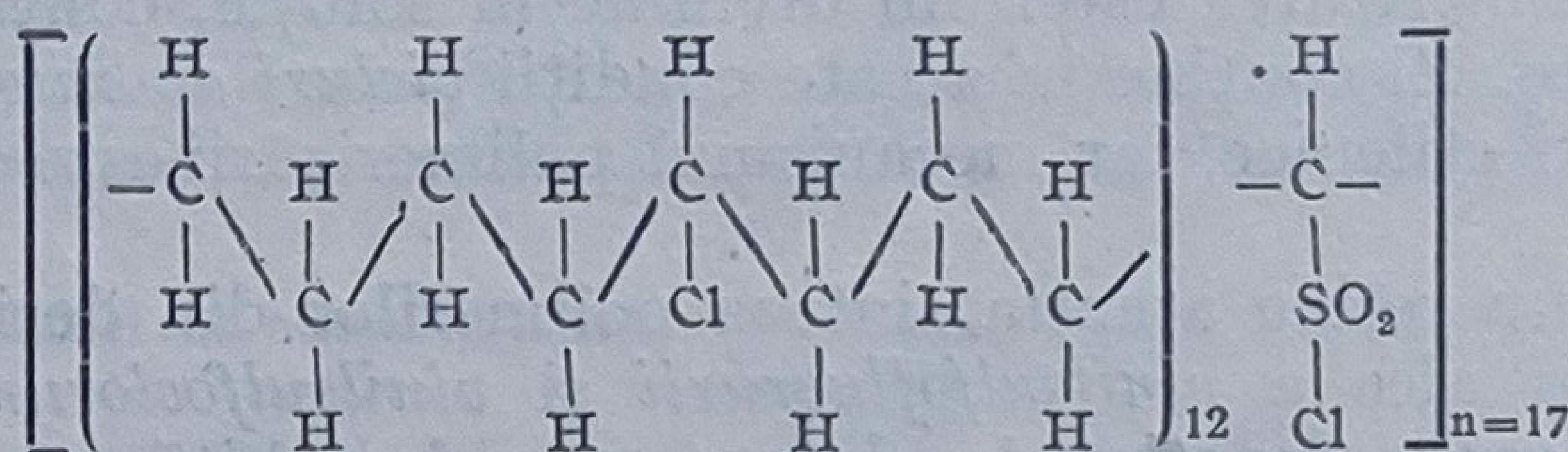
Amina	$-CH_2-CH(SO_2F)-$		$-CH_2-CH(SO_2Cl)-$	
	Temperatura °C	Gradul de substituție, mol %	Temperatura °C	Gradul de substituție, mol %
Amoniac	60	55	20	73
n-Hexilamina	—	—	20	95
Dietilamina	45	45	—	—
Anilina	55	81	—	—
p-Fenilendiamina	65	33	20	94
N-Dimetil-*p*-fenilendiamina	20	46	—	—
p-Fenilendiamina	—	—	20	14
β naftilamina	—	—	20	55
α aminopiridina	—	—	20	42

În ultimii ani s-au pus la punct metode pentru introducerea funcţiunilor cu sulf în macromoleculele polimerilor bine cunoscuţi ca: polietilenă, polistiren, poli(clorură de vinil), cu scopul modificării proprietăţilor lor.

În cadrul poliolefinelor cea mai de perspectivă cale este modificarea prin sulfoclorurare; drept agent de sulfonare serveşte de obicei amestecul SO_2+Cl_2 sau clorura de sulfuril în prezenţa catalizatorilor. Ulterior s-a pus la punct o metodă de iradiere cu radiaţii ale Co^{60} la temperatura de 20°C.

Comparînd comportarea în acest proces a polietilenelor de presiune înaltă, medie sau joasă se constată că ultimele prezintă stabilitatea cea mai avansată la acţiunea acizilor, bazelor şi solvenţilor organici [337, 338].

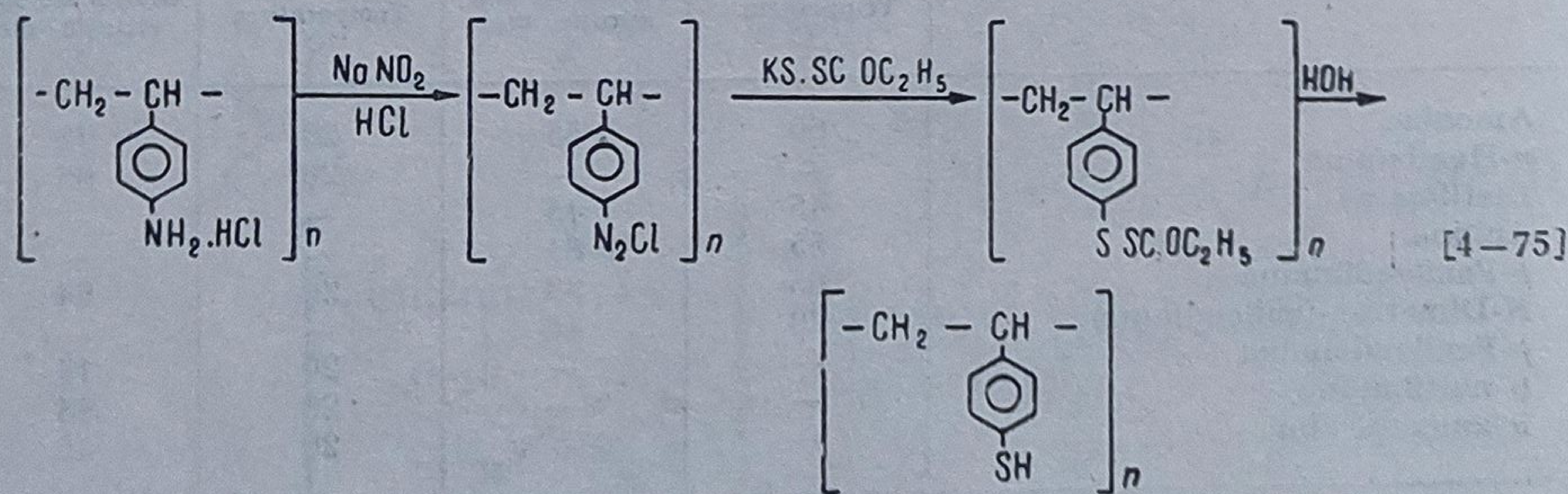
Structura unei *polietilene sulfurate* poate fi reprezentată astfel:



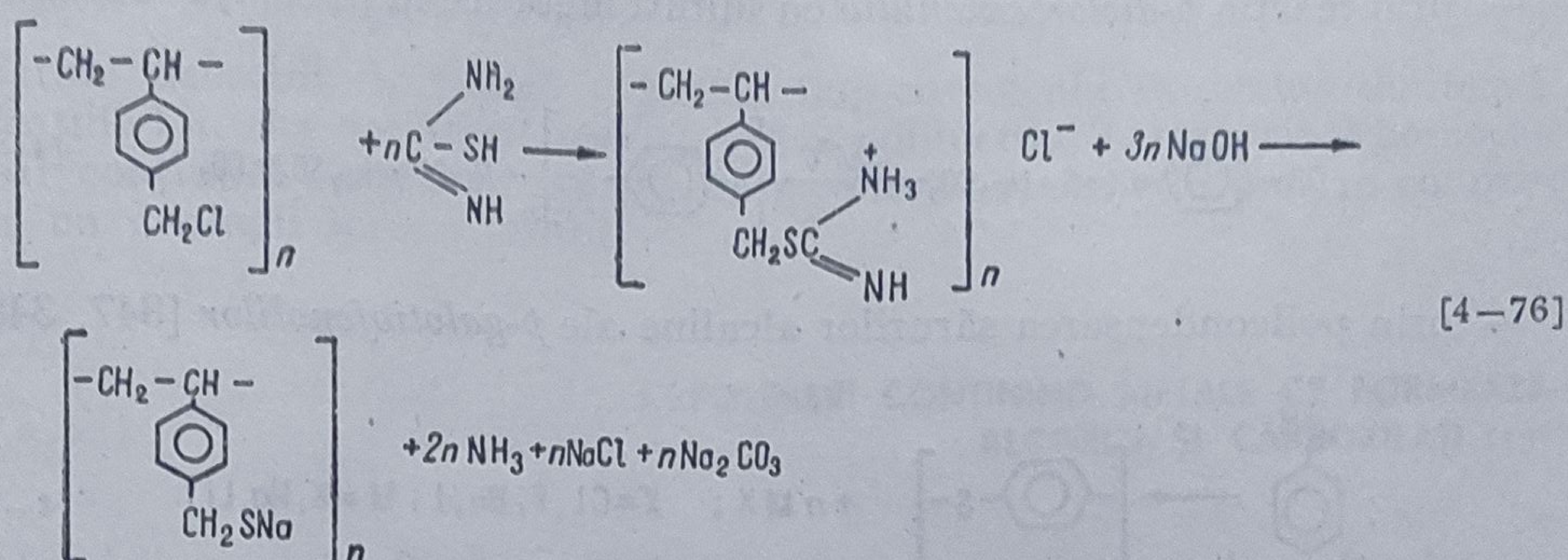
Deci la 7 atomi de carbon revine aproximativ un atom de clor şi la 90 atomi de clor o *grupă clorsulfonică*.

Interes practic şi teoretic deosebit prezintă introducerea *grupelor tiolice* (sulfhidrice —SH) sau *tionice* (= S) în diferite macromolecule. Sinteza monomerilor vinilici de tip sulfhidric este foarte complicată de aceea polimerii care conţin aceste grupări se obţin numai prin transformarea unor compuşi adecvaţi.

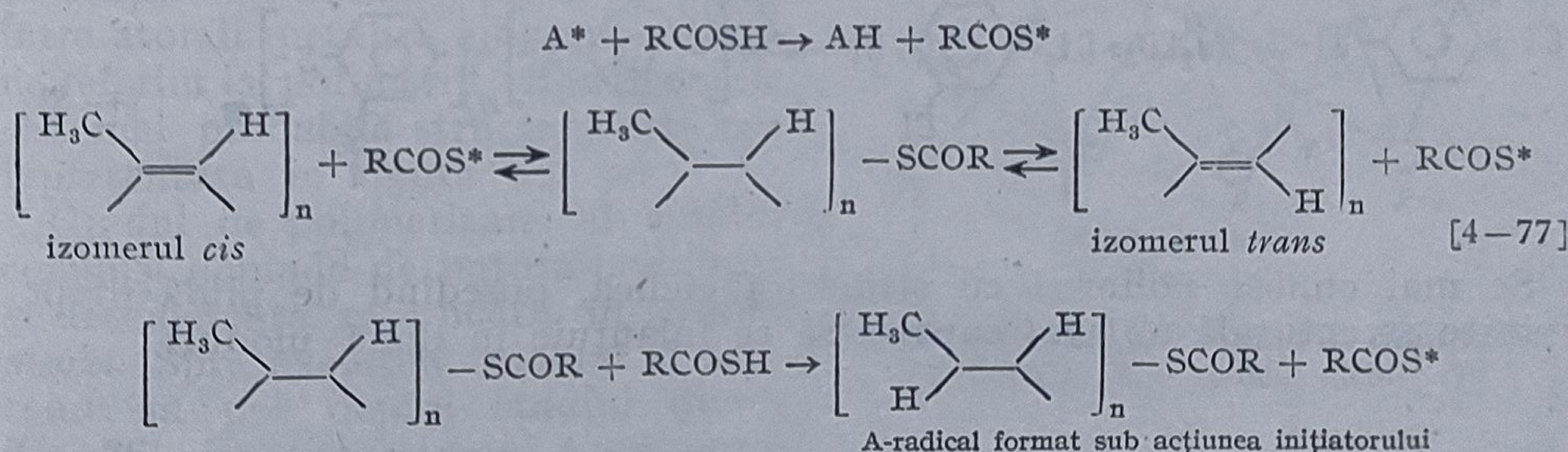
Mercaptanii macromoleculari sînt interesanţi întrucît participă la reacţii oxido-reducătoare cu aplicaţii la răşini schimbătoare de ioni sau electroni. Astfel este cunoscută transformarea copolimerilor stirenului cu divinilbenzenul în derivaţi sulfhidrici prin aplicarea succesivă a operaţiilor de nitrare, reducere, diazotare, şi xantogenare [339]:



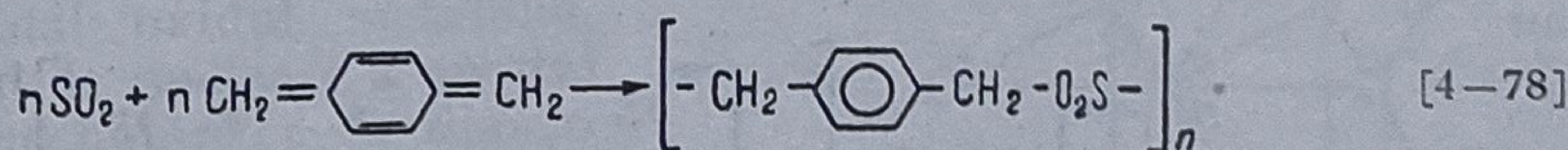
sau clormetilarea copolimerului, tratarea sa ulterioară cu tiouree urmată de hidroliza produsului final [339, 340]:



Foarte importantă este reacția de modificare a cauciucurilor. Acțiunea tioacizilor sau altor combinații ce conțin sulf se realizează în masă, în soluție sau în latexuri concentrate și în toate cazurile se remarcă pronunțate efecte de frînare a cristalizării în comparație cu cauciucul natural inițial. Încetinirea procesului de cristalizare prin această transformare se explică, în literatura de specialitate, prin izomerizări *cis-trans* provocate de acțiunea radicalilor formați prin scindarea atomului de hidrogen din grupa sulfhidrică a acidului sau tiolului [341—343]:



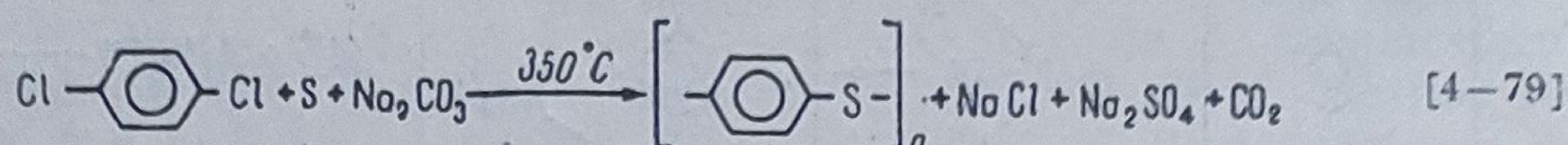
Dintre polimerii heterocatenari, cu legătura S—C în lanțul principal menționăm *polisulfonele* care rezultă prin copolimerizarea *chinondimetanilor* cu bioxidul de sulf [344, 345]:



Drept derivați *chinonmetanici* se utilizează *p-chinondimetanul*, 1,4 *naftochinondimetan*, 2-clor- și 2 *metil-p-chinondimetan*. Copolimerizarea se conduce la temperaturi coborîte cuprinse între —120 pînă la +30 °C. Polimerii prezintă proprietăți de termostabilitate, electrice, abrazive, putînd fi prelucrați prin turnare sau utilizați pentru acoperiri de protecție.

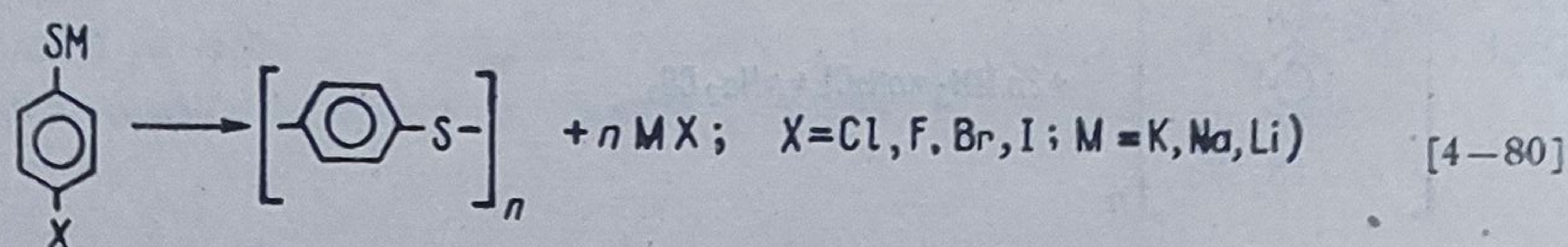
R. W. Lenz și colab. au sintetizat *politioeteri de tipul poli(fenilen-sulfurilor)* pe două căi [347]:

— prin reacția *p-diclorbenzenului* cu sulfuri metalice în prezența sulfului și



[4—79]

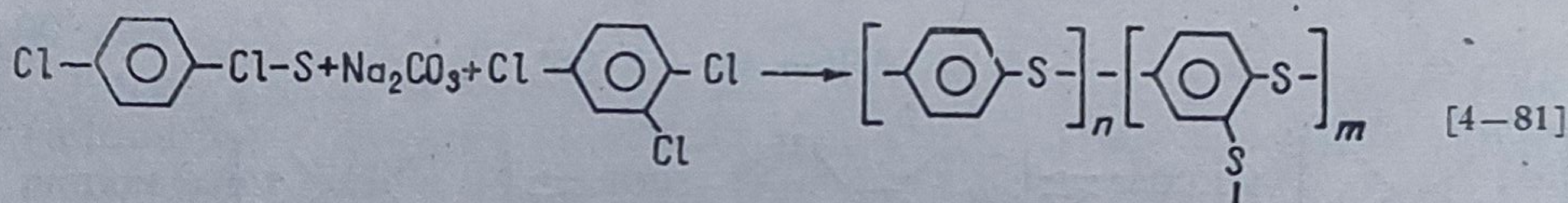
— prin policondensarea sărurilor alcaline ale *p-galotiofenolilor* [347, 348]:



[4—80]

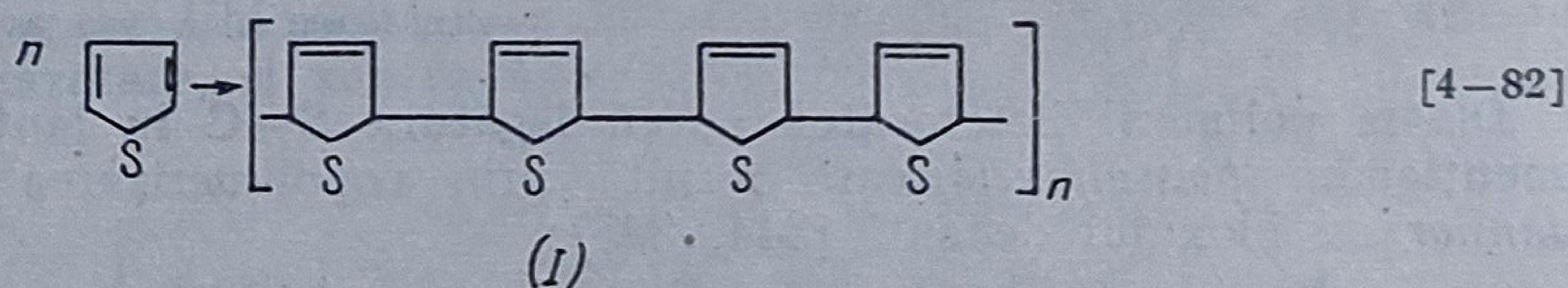
Poli(fenilendisulfurile) liniare (cu grad de polimerizare n = 10) sînt stabile pînă la 400° în aer și azot.

Asemănător se obțin structuri liniare sau reticulate din *p-diclorbenzen* și 1,3,4 *triclorbenzen*, produse manifestînd o deosebită termostabilitate pînă la 400—500 °C:



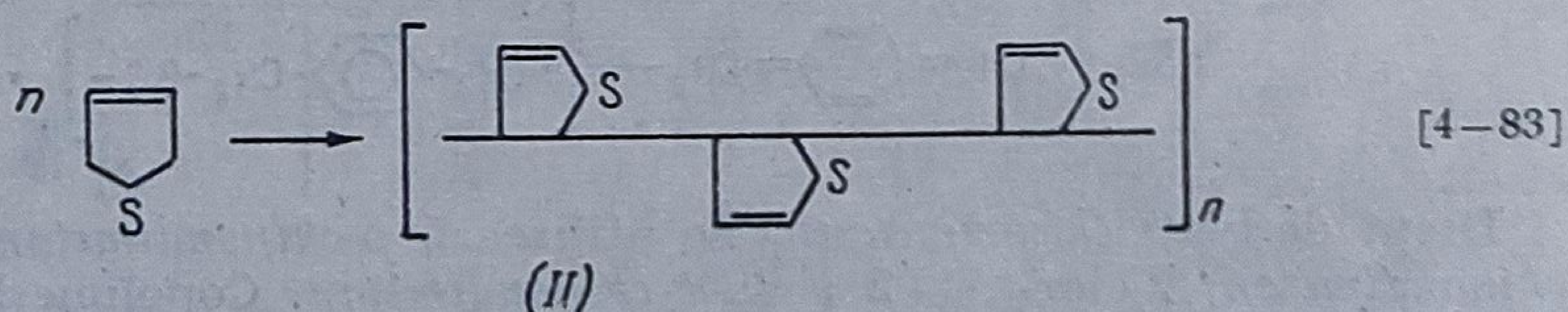
[4—81]

Se mai cunosc polimeri cu structură ciclică, posedînd de pildă drept unitate structurală *tiofenul* capabil să se înlănțuie în două moduri:



[4—82]

sau



[4—83]

Mai probabilă se consideră structura (II).

4.4.2. Polimerii seleniului şi telurului

Natura deosebit de toxică a polimerilor cu seleniu sau telur limitează aplicaţiile lor. S-a specificat sinteza atît a polimerilor hetero- cît şi homocatenari conţinînd Se şi Te, dar aceştia nu oferă avantaje în plus în comparaţie cu analogii lor cu sulful.

4.5. POLIMERI CONŢINÎND METALE CE FORMEAZĂ ALCOXIZI ŞI CARBOXILAŢI [13]

Alcoxizii şi carboxilaţii se întîlnesc frecvent ca intermediari în sinteza *poli(metalosiloxanilor)*, cei mai obişnuiţi fiind de tip $M_n(OR)_n$ sau $M_n(OCO)R''_n$.

Cînd numărul de coordinaţie creşte prin polimerizare mai mult decît prin coordinare cu un alt ligand, tendinţa elementului este de a forma cele mai mici unităţi posibile, în care toţi atomii metalici ating număr maxim de coordinaţie. Astfel alcoxizii tind să adopte structura macromoleculară ce conţine un număr maxim de punţi între atomii metalici adiacenţi. Dacă ne referim la polimerul titanalcoxidic cea mai probabilă structură este cea reprezentată în figura 35.

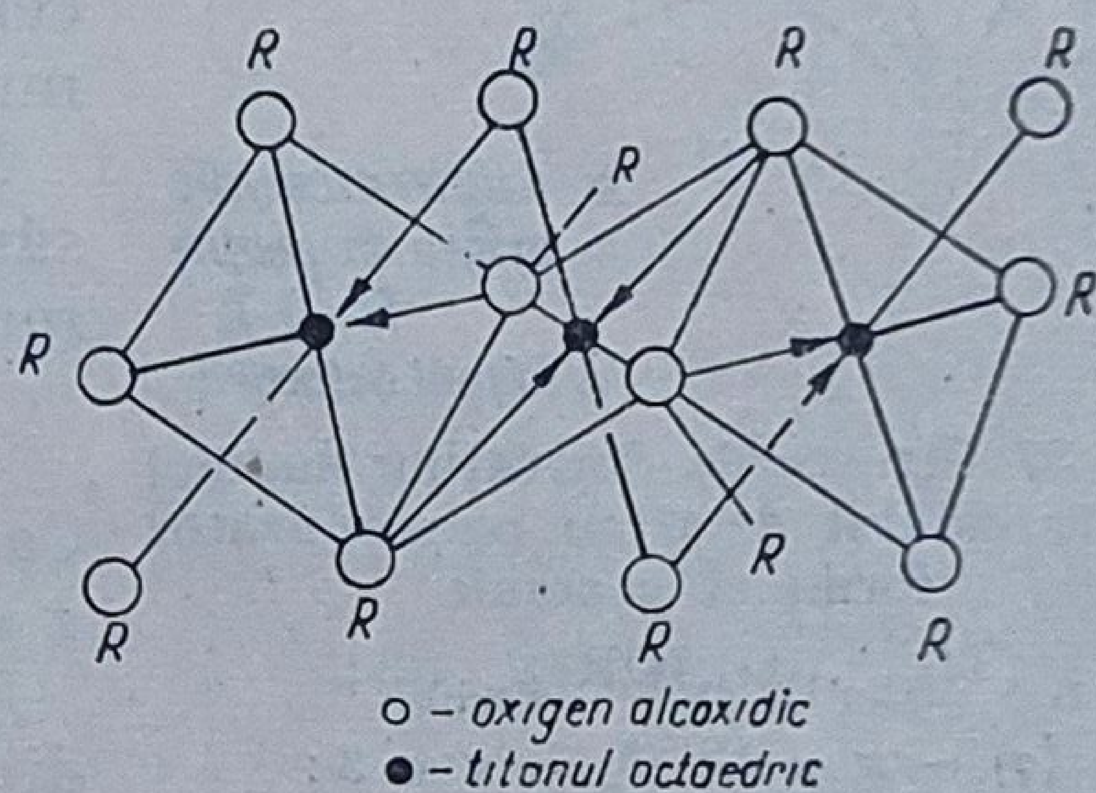


Fig. 35 Structura alcoxidului de titan trimer $[Ti(OR)_4]_3$; R — radical alchil; [13]

Gradul de polimerizare al acestor compuşi depinde de natura metalului şi de existenţa ramificării în *grupul alcoxi*. Spre exemplu niobiul şi tantalul nu pot depăşi stadiul dimer (fig. 36), iar *titanetoxidul*, *titanizopropiloxidul* rămîn monomeri.

Cei mai mulţi *alcoxizi metalici* sînt uşor hidrolizabili în exces de apă obţinîndu-se hidroxidul metalic corespunzător şi final oxidul metalului, viteza şi gradul de realizare a acestui proces depinzînd hotărîtor de dimensiunile grupelor alchil. Hidroliza este limitată sau nu se produce atunci cînd aceste grupe au dimensiuni mari.

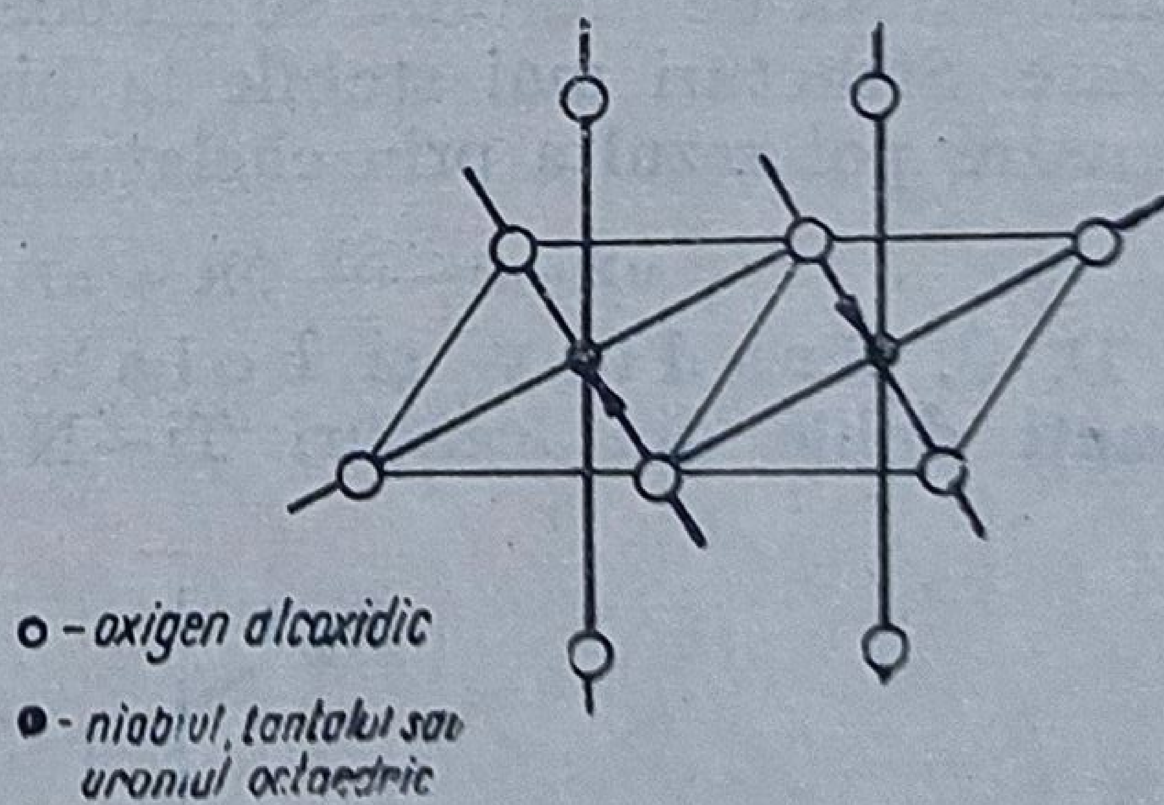


Fig. 36 Structura dimerului alcoxidic al niobiului, tantalului sau uraniului: R — radical alchil; [13]

Siliciul şi titanul nu formează legături stabile hidrolitic cu carbonul; la fel se comportă zirconiul şi aluminiul.

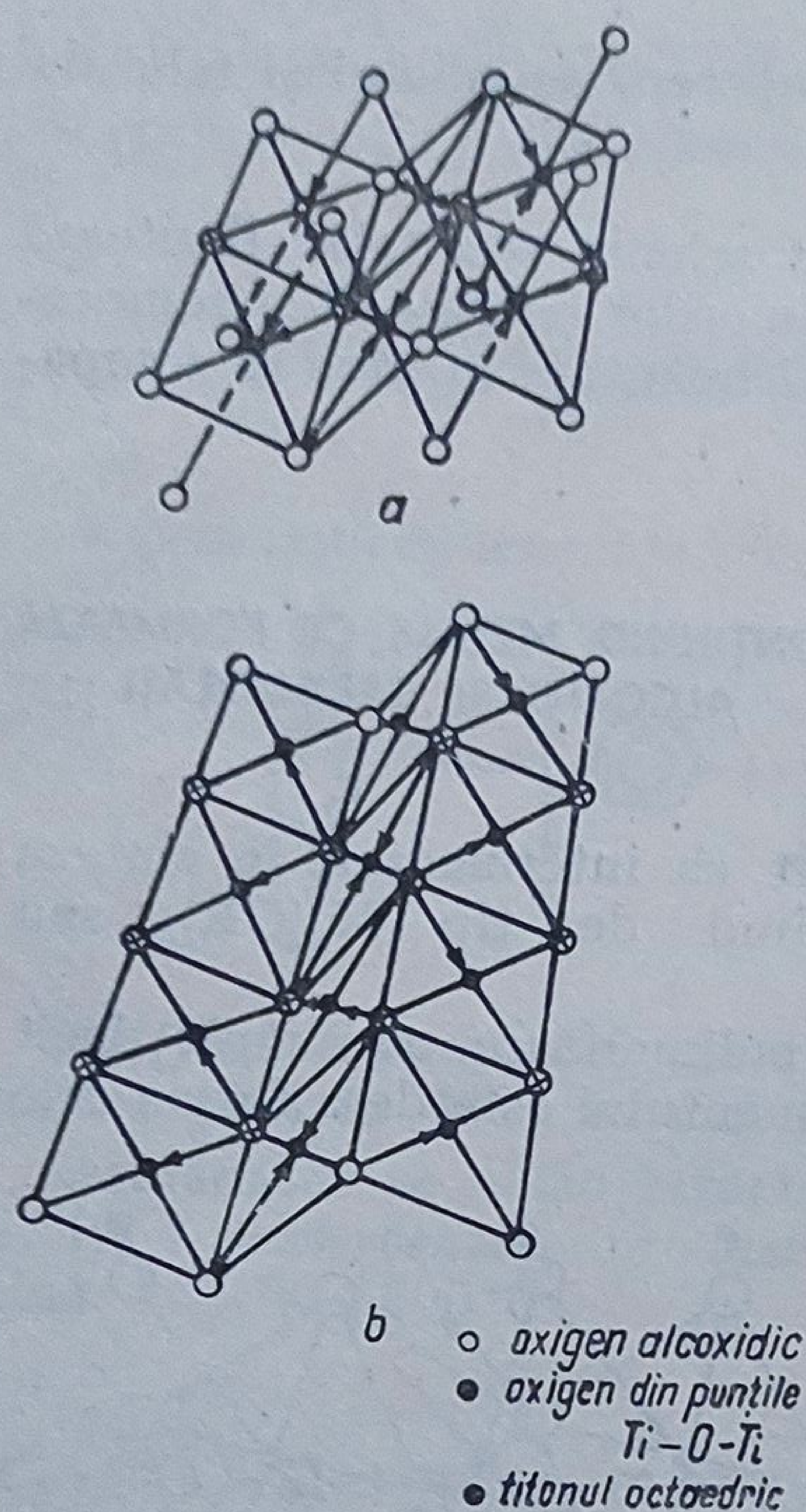
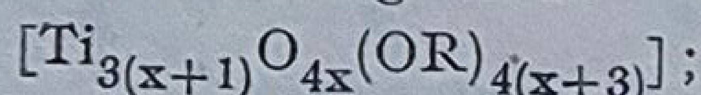


Fig. 37 Structurile derivaților metilici ai alcoxidului de titan corespunzător formulei generale

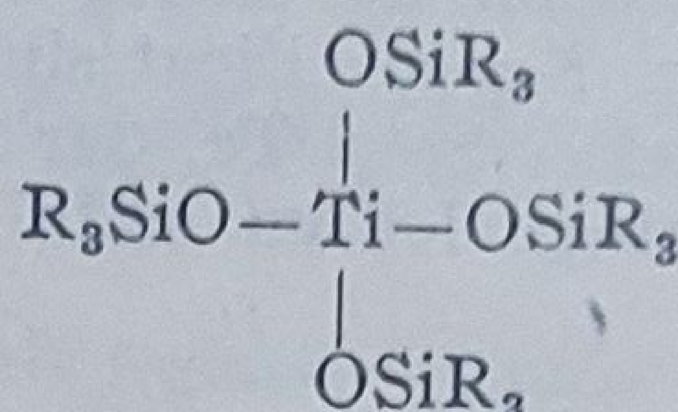


$[Ti_{3(x+1)}O_{4x}(OR)_{4(x+3)}]$;

(*a*) — $x = 1$; (*b*) — $x = 3$:

Pentru simplificare sînt reprezentați doar atomii de oxigen din lanțul de bază al polimerului [13]

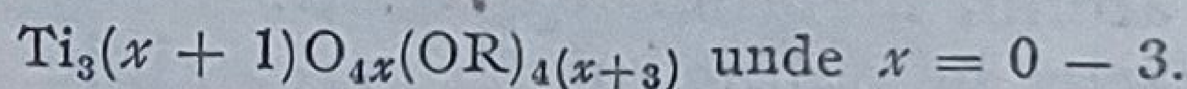
În timp ce etoxidul de titan hidrolizează rapid în apă, *tetrakis(trialchiltitanosiloxanul)* hidrolizează cu viteză relativ redusă. Tetrakis(trifeniltitanosiloxanul)



rezistă la atacul acidului clorhidric, la cald, și a hidroxidului de sodiu 0,1 *n*, iar derivații *trialchilsiloxi* se descompun la hexaalchil disiloxani prin tratare cu alcalii diluate.

Hidroliza *tetrakis(triaril-sau trialchiltitanosiloxanului)* în prezența catalizatorilor conduce la *poli(titanosiloxani)* cu masă moleculară mică. D. C. Bradley studiind aspectele teoretice ale hidrolizei și cele structurale ale alcoxizilor de titan formulează structura următoare: $[Ti_3O_4(OR)_4]$

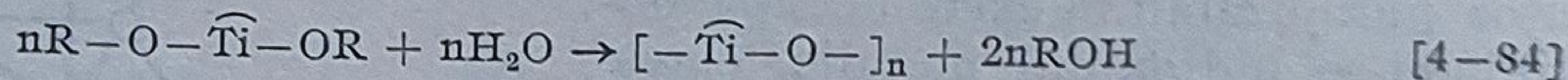
Intermediarii formați în timpul condensării se caracterizează în general prin formula:



$Ti_3(x+1)O_{4x}(OR)_{4(x+3)}$ unde $x = 0 - 3$.

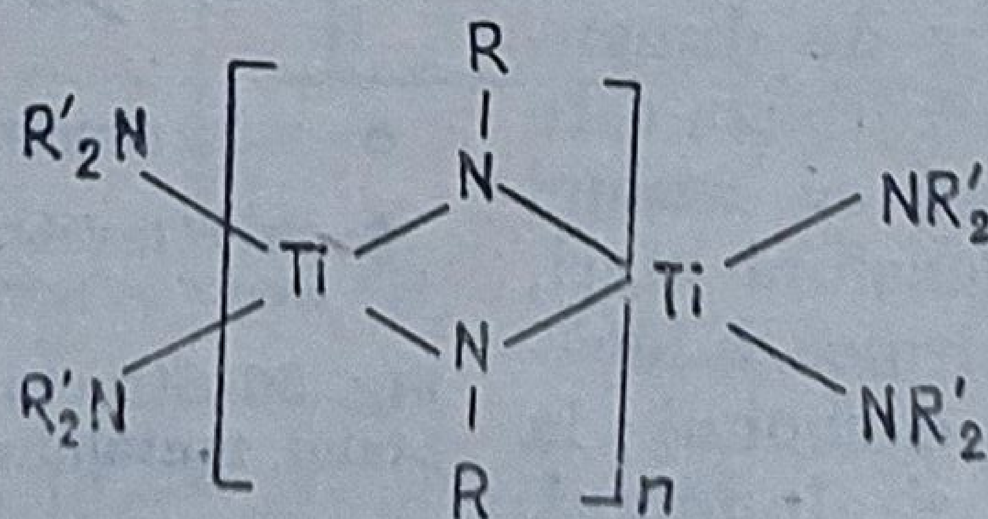
Cea mai simplă structură chimică în care $x = 0$ se prezintă în figura 37.

Un polimer tipic de condensare, format din alcoxizi metalici, s-a separat sub forma unui film transparent de titanat, care pe măsura evaporării solventului devine fragil datorită trecerii titanului sub formă de bioxid. Viteza de hidroliză se reduce pe măsura creșterii gradului de polimerizare. Structuri mai stabile la hidroliză decît cele obținute prin policondensare pot rezulta prin chelatizare cu grupe alcoxi mai reactive:



$$nR-O-\widehat{Ti}-OR + nH_2O \rightarrow [-\widehat{Ti}-O-]_n + 2nROH \quad [4-84]$$

D. C. Bradley și colab. [350] au preparat polimeri conținînd punți duble din legături Ti—N:



Polimerii sînt similari celor de coordinație preparați prin *amonoliza* ionilor metalici, spre exemplu Cr^{III}, Co^{III}, în prezență de amoniac lichid. Asemenea polimeri ai titanului se consideră de coordinație, datorită insolubilității lor în solvenți electronodonori de tipul dioxanului, piridinei sau acetonitrilului. Titanul fiind tetracoordinat compușii obținuți sufăr atacul apei, acizilor, bazelor, dar această comportare poate fi diminuată prin creșterea masei moleculare a radicalului alchil fixat la azot.

Polimerii sînt similari celor de coordinaţie preparaţi prin *amonoliza* ionilor metalici, spre exemplu Cr^{III}, Co^{III}, în prezenţă de amoniac lichid. Asemenea polimeri ai titanului se consideră de coordinaţie, datorită insolubilităţii lor în solvenţi electronodonori de tipul dioxanului, piridinei sau acetonitrilului. Titanul fiind tetracoordinat compuşii obţinuţi sufăr atacul apei, acizilor, bazelor, dar această comportare poate fi diminuată prin creşterea masei moleculare a radicalului alchil fixat la azot.

5
POLIMERI DE COORDINAȚIE

Chimia polimerilor de coordinație este una dintre ramurile cele mai tinere și de perspectivă ale chimiei macromoleculare, ramură ce se găsește în plin progres. Obiectul său îl constituie compușii macromoleculari ce conțin de-a lungul lanțului atomi metalici uniți coordinativ cu grupări organice sau anorganice cu caracter electronodonor, denumite *liganzi*. Asemenea polimeri pot fi obținuți în special utilizînd metalele tranziționale — — elemente ale subgrupelor principale din sistemul periodic, a căror valență este inferioară numărului de coordinare.

Formarea polimerilor de coordinație nu trebuie confundată cu polimerizarea coordinată, care implică procesul coordinativ doar în etapa de creștere, fără a se materializa și în produsele finale.

G. T. Morgan și H. K. Drew, au propus în anul 1920, pentru compușii macromoleculari de coordinație denumirea de combinații chelatice, termenul fiind de origine greacă ,,*chelat*'' care înseamnă clește și sugerează modul de fixare al liganzilor la atomul central [351].

Pentru definirea grupelor electronodonoare, de la atomul central, în acest sistem de nomenclatură se folosește termenul de ,,*ligand chelatic*'', iar ciclurile formate drept rezultat al acestei uniri se denumesc noduri chelatice [351, 352], sau cicluri chelatice [353].

În tabela 41 se prezintă cîteva tipuri mai cunoscute de *noduri chelatice*.

Pe de altă parte, știind că acești compuși fac parte din clasa mare a combinațiilor complexe — definite [353 — 359] ca structuri conținînd central un atom înconjurat de ioni sau molecule denumite liganzi, ei se mai denumesc *combinații macromoleculare intracomplexe*. Numeroși compuși anorganici cu formule empirice simple, în stare solidă, prezintă de fapt structură macromoleculară tocmai datorită coordinării. Pot fi citate nume-

Tabela 41

Cîteva tipuri de noduri (cicluri) chelatice [360]

Capacitatea de coordinare a metalului	Denumirea chelatului	Reprezentarea schematică a chelatului*	Exprimarea schematică prescurtată a chelatului
4	bis-dioxa-chelat		2(O, O)—M
4	bis-aza-oxa-chelat		2(N, O)—M
4	bis-diaza-chelat		2(N, N)—M
4	bis-ditia-chelat		2(S, S)—M
4	bis-aza-tia-chelat		2(N, S)—M
6	bis-tri-aza-chelat		2(N, N, N)—M
6	tris-dioxa-chelat		3(O, O)—M
6	tris-aza-oxa-chelat		3(N, O)—M

* În anumite cazuri concrete exprimarea schematică mai poate fi încă simplificată prin notarea atomilor de N, O, S, prin puncte.

roase exemple, printre care: iodura de aur (*I*), clorura de paladiu (*II*), iodura de molibden (*III*) [361]:

$$\cdots \nearrow Au \diagup I \searrow Au \diagdown I \nearrow Au \diagup I \searrow Au \diagdown I \nearrow \cdots$$

(*I*)

$$\cdots \langle {}^{Cl}_{Cl} \rangle Pd \langle {}^{Cl}_{Cl} \rangle Pd \langle {}^{Cl}_{Cl} \rangle Pd \langle \cdots$$

(*II*)

$$\leftarrow I - Mo \leftarrow I - Mo \leftarrow I - Mo \leftarrow \quad (\text{punți } I \rightarrow Mo \text{ deasupra și dedesubt})$$

(*III*)

În aceste structuri fiecare dintre ionii de halogen sînt considerați ca fiind legați odată covalent la metal și la următorul atom coordinativ-covalent (legăturile reprezentate prin săgeată). Lanțurile astfel formate sînt comparabile cu ale polimerilor organici liniari, dar proprietățile structurilor ce le conțin diferă esențial de ale acestora.

Combinațiile capabile să genereze complecși chelați conțin grupe puternic polarizate — *electronodonoare* și *electronoacceptoare*. Adesea ele intră în constituția unui lanț de conjugare care asigură deplasarea electronilor neîmperecheați în direcția atomului sau grupei mai electronegative. Ele se numesc, așa cum s-a arătat deja, *liganzi chelatici* sau *grupe chelatofore* [362]. În funcție de capacitatea de a forma combinații complexe macromoleculare, o serie de substanțe conținînd grupări chelatofore se pot dispune în ordinea:

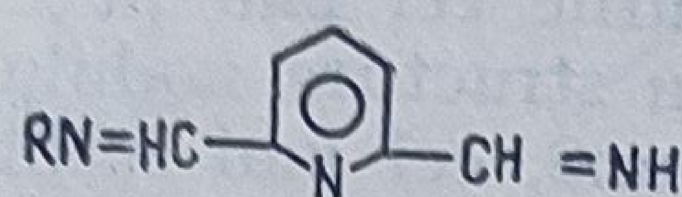
$$R{-}NH_2 > (R_1)_2NH > R_1R_2R_3N > R_1R_2C{=}N{-}OH > R_1R_2C{=}NH > R_1R_2C{=}NR >$$

$$> R_1R_2S > R_1R_2C{=}O > R_1R_2C{=}S > R{-}O{-} > R{-}COO{-} > R{-}P(O)(OH){-}O{-} > R{-}S(O_2){-}O{-}$$

Aceste grupări în prezența ionilor electrofili, sau atomilor generează cicluri chelatice a căror stabilitate crește, dacă sînt dispuse într-un lanț conjugat.

În unele cazuri gruparea chelatoforă poate conține mai mult de 2 atomi de carbon capabili să formeze cicluri chelatofore cu atomi metalici. Atunci cînd conține 3 asemenea atomi de carbon, ligandul chelatic se numește

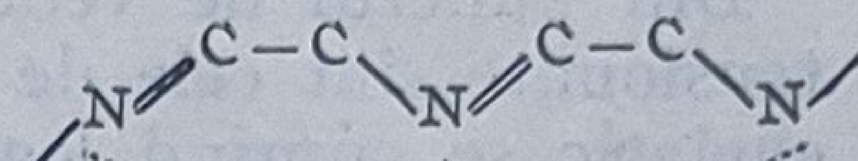
tridentat, tetradentat dacă se caracterizează prin 4 atomi de carbon capabili de complexare, etc. Astfel un *chelatofor tridentat* este:



molecula ce conține grupa chelatoforă



gruparea chelatoforă tridentată sau ligandul chelatofor



ciclul chelatic corespunzător

În tabela 42 se urmăresc încă cîteva tipuri de grupe chelatofore și ciclurile chelatice corespunzătoare, generate în prezența atomilor metalici.

Tabela 42

Tipuri de grupe chelatofore și cicluri chelatice [362]

Molecula inițială	Grupa chelatoforă	Ciclul chelatic
NH_2-CH_2-COOH	C N C= OH	C N C= Me–O
OH N	–C –N C OH	–C –N C= Me–O
OH CH=NR	C=C HO CH NR	C=C O CH Me–NR

Stabilitatea termică și chimică a ciclului chelatic este determinată de o serie de factori: structura și natura chimică a grupei chelatofore, tensiunea ciclurilor, numărul acestora revenind ionului sau atomului dat, structura electronică a ionului sau atomului complexant.

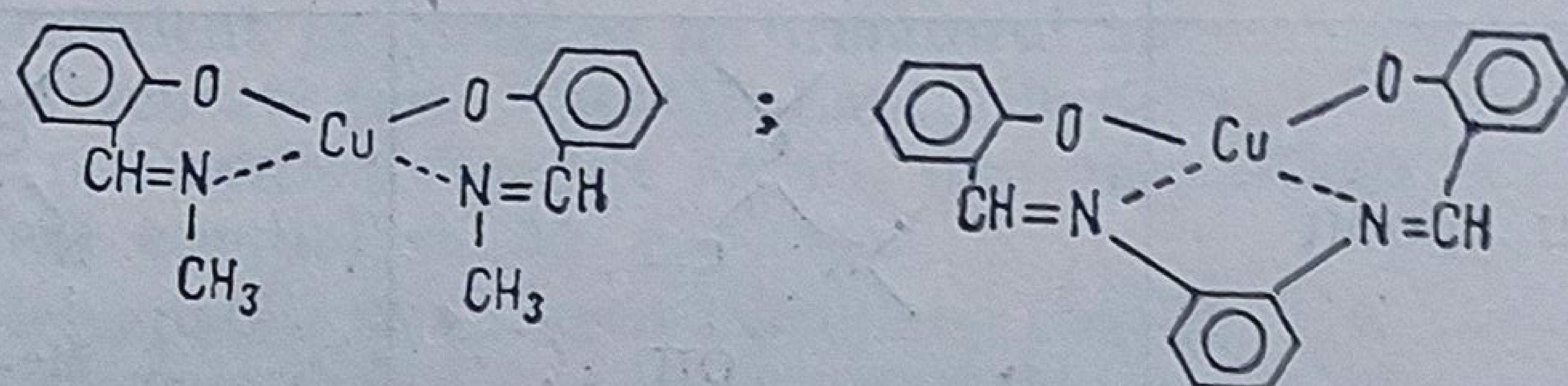
În funcție de structura grupei chelatofore rezultă polimeri chelați conținînd 4–8 atomi în ciclu și uneori chiar mai mult. Cele mai stabile s-au dovedit ciclurile de 5 și 6 termeni. De obicei asemenea cicluri se pot forma prin

reacţia ionilor metalici cu substanţe ca etilendiamină, dietilentriamina cu *o*-oxiacizi de tipul acidului salicilic şi derivaţilor săi, cu β dicetone (acetilacetonă), benzoilacetonă), 8-oxichinolină, 1-oxiantrachinonă, etc.

Din punctul de vedere al teoriei lui Bayer ciclurile cel mai puţin tensionate sînt cele de 5 termeni. Totuşi atunci cînd în structura nodului chelatic se cuprind legături simple şi duble în succesiune, cel mai stabil se manifestă ciclul cu 6 termeni întrucît favorizează exercitarea completă a efectului de conjugare.

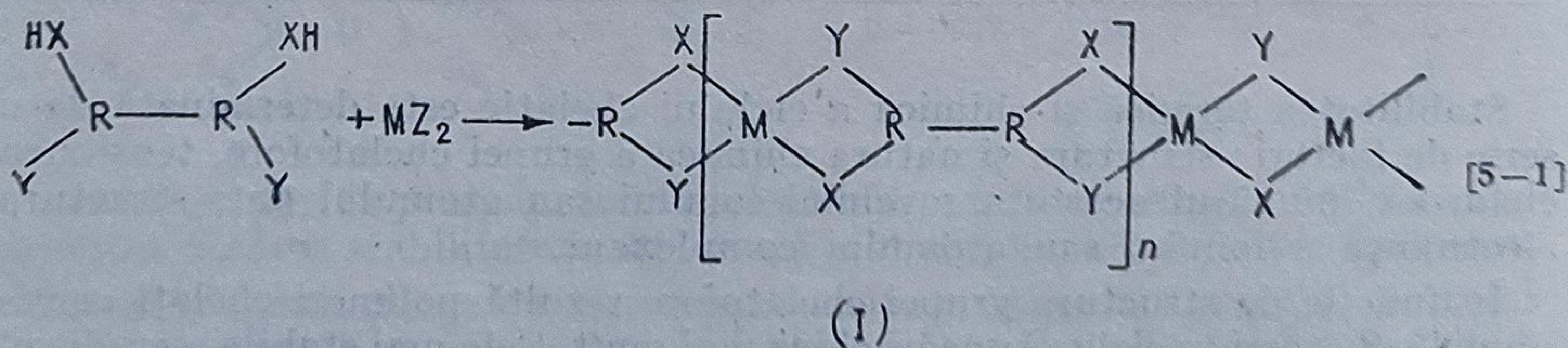
Scăderea energiei interne este cu atît mai importantă prin formarea structurilor ciclice cu cît apare un număr mai mare de noduri prin reacţia chelatoforului cu ionul sau atomul metalic. Această concepţie este confirmată şi de datele lui M. Calvin şi H. R. Bailes [364] care arată că moleculele combinaţiilor chelatice sînt cu atît mai stabile chimic şi termic cu cît atomul central participă la formarea mai multor noduri chelatice.

Astfel valoarea potenţialului de semiundă caracteristic unui produs cu trei cicluri chelatice este mult redusă comparativ cu a complexului analog format numai din două asemenea cicluri. Spre exemplu bazele Schiff obţinute din aldehida salicilică şi metilen — sau etilendiamină au valori ale acestui potenţial de ±0,002—0,75 eV respectiv:



5.1. TIPURI STRUCTURALE

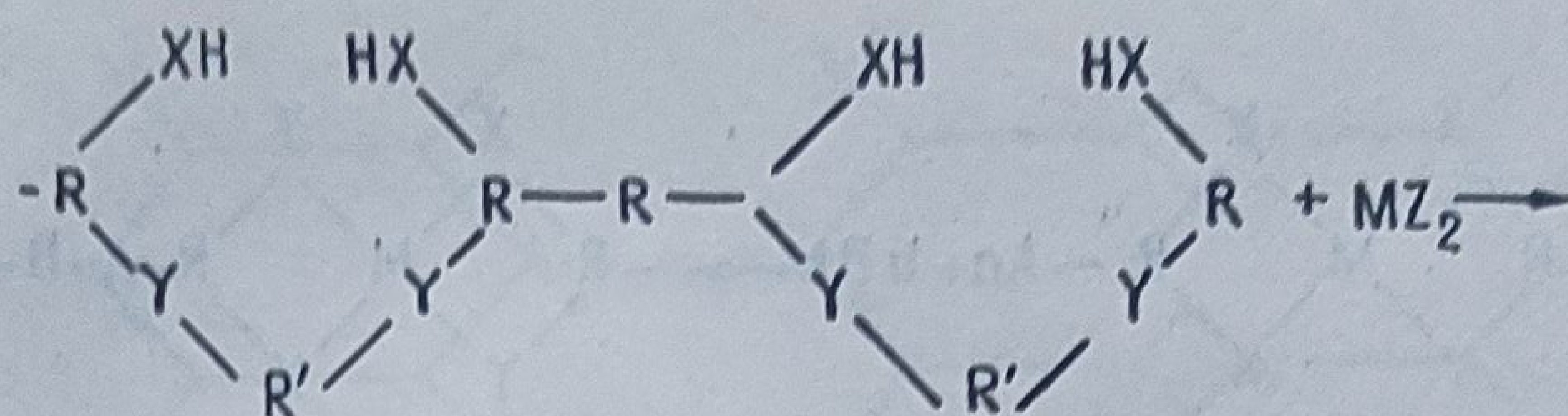
Un prim tip de polimeri chelaţi rezultă prin formarea legăturilor donor-acceptoare între metal şi atomi, aparţinînd moleculelor caracterizate prin cel puţin două perechi de grupări donoare:



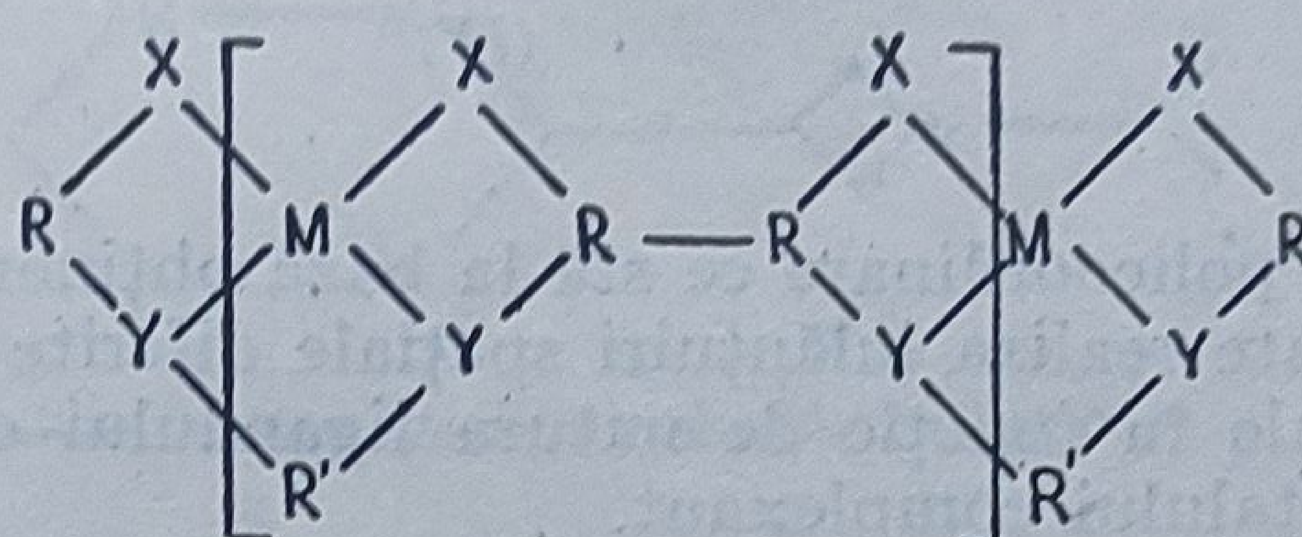
(I)

X, Y — grupe donoare;
M — metal

Un al doilea tip se formează prin introducerea metalului pe o catenă macromoleculară preformată, ale cărei unităţi structurale trebuie să conţină cel puţin două perechi de grupări electrono-donoare:

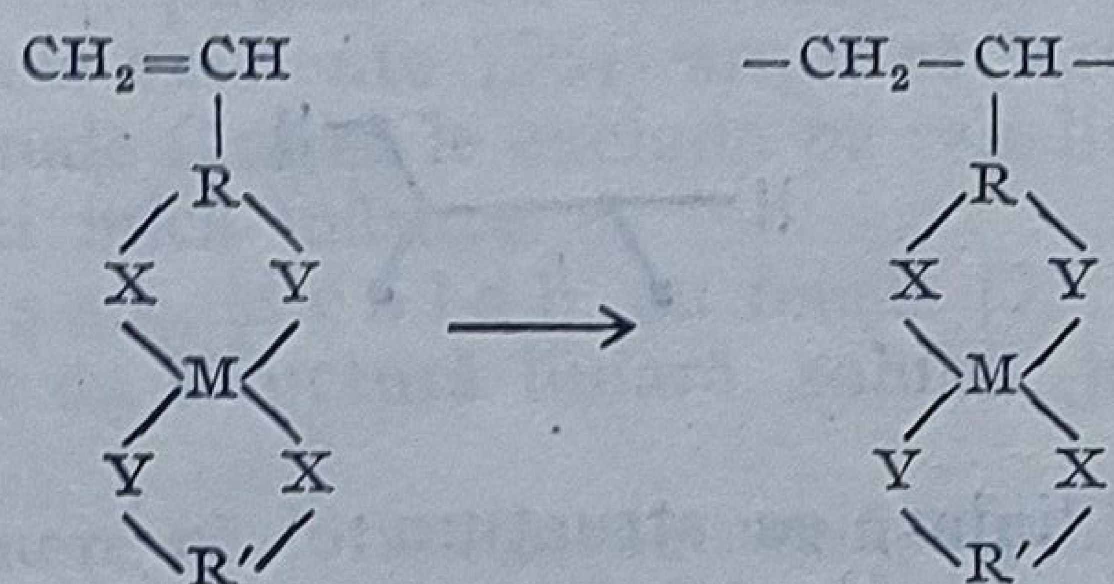


[5–2]



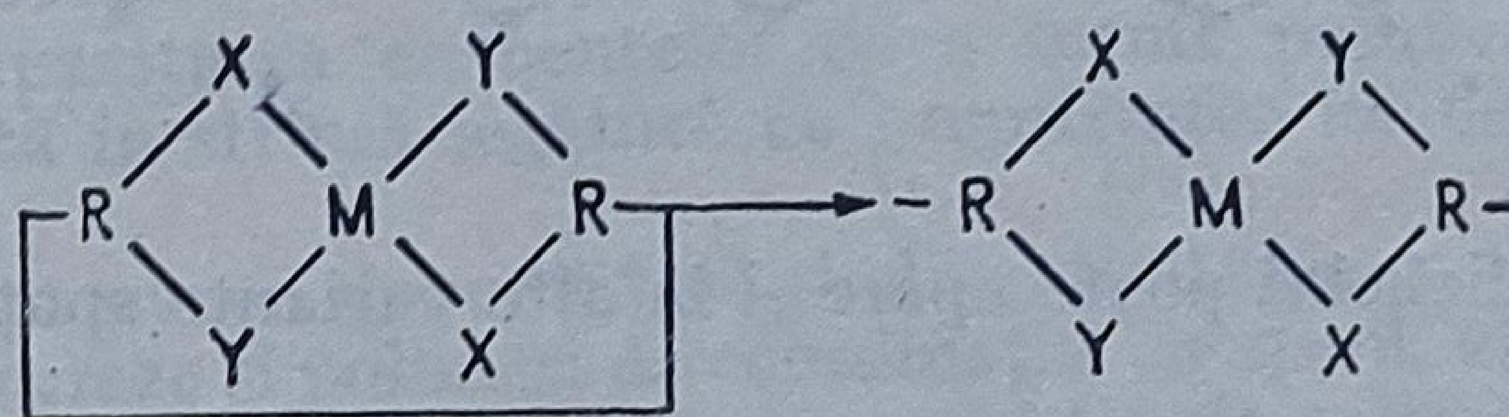
(*II*)

Al treilea tip de structuri provine prin polimerizarea monomerilor vinilici chelaţi:



(*III*)

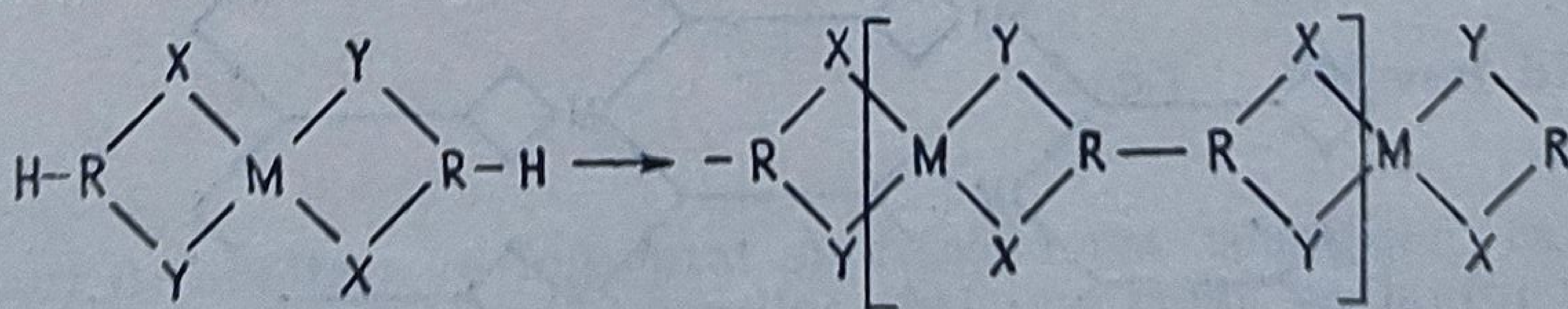
de acelaşi tip sînt şi polimerii chelaţi formaţi prin polimerizarea combinaţiilor coordinative ciclice:



[5–3]

(*III'*)

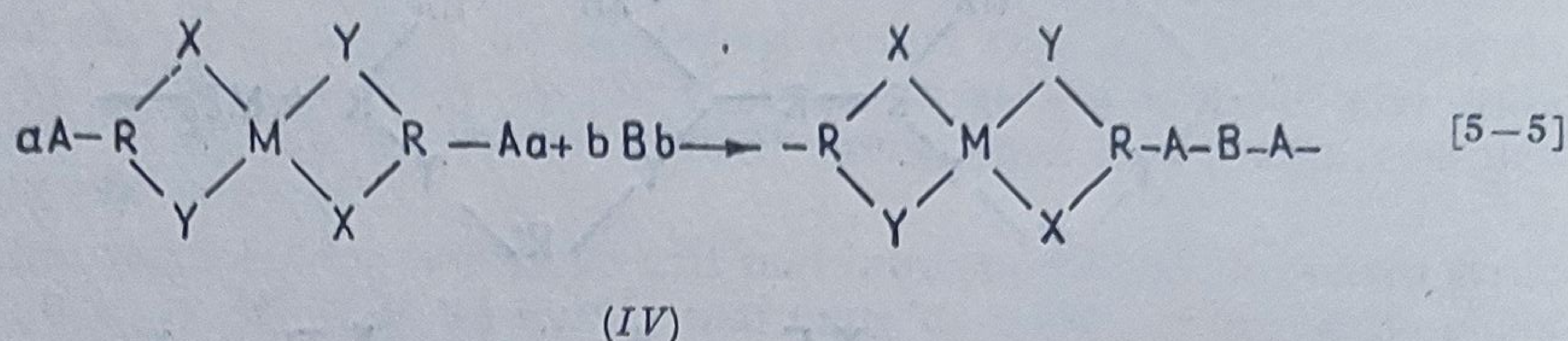
sau prin polirecombinarea monomerilor ce conţin grupări chelatice şi grupele reactive necesare procesului:



[5–4]

(*III''*)

și în fine al patrulea tip rezultînd prin policondensarea monomerilor conținînd grupări chelatice:

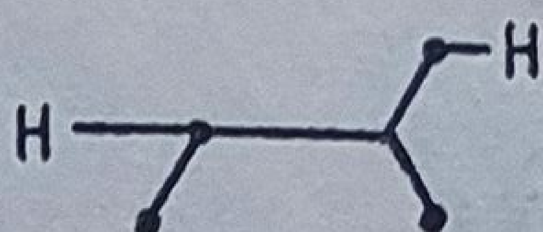


[5–5]

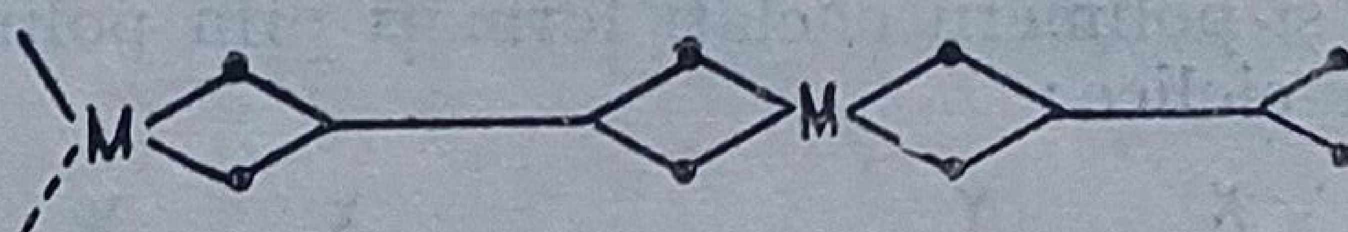
(*IV*)

Reacția de policoordinare ce stă la baza obținerii primului tip structural prezentat poate realiza înlănțuiri spațiale diferite — liniare, reticulare sau tridimensionale în funcție de natura ligandului chelatic și structura electronică a metalului complexant.

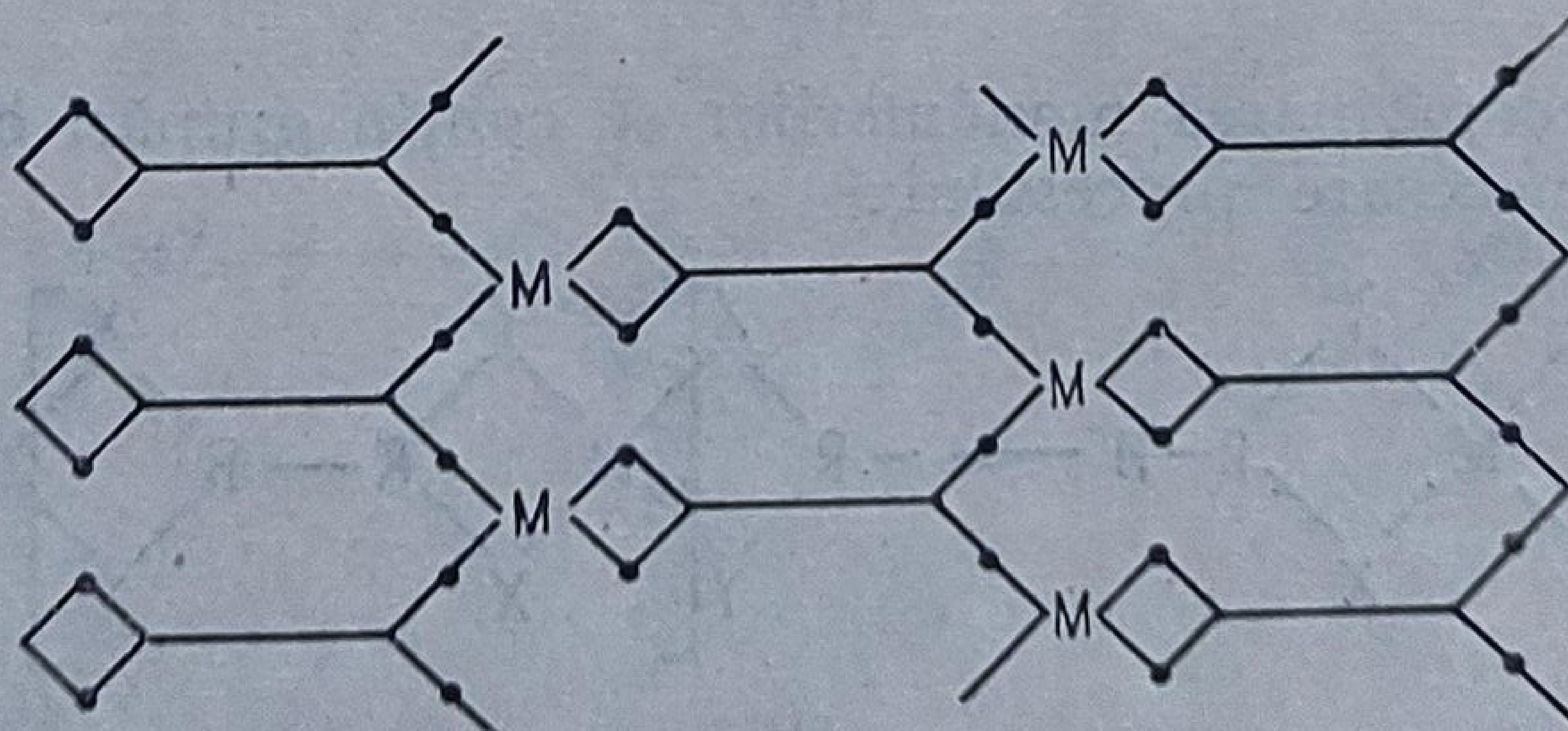
Dacă atomul metalic central este tetracoordinat, iar ligandul bidentat de forma:



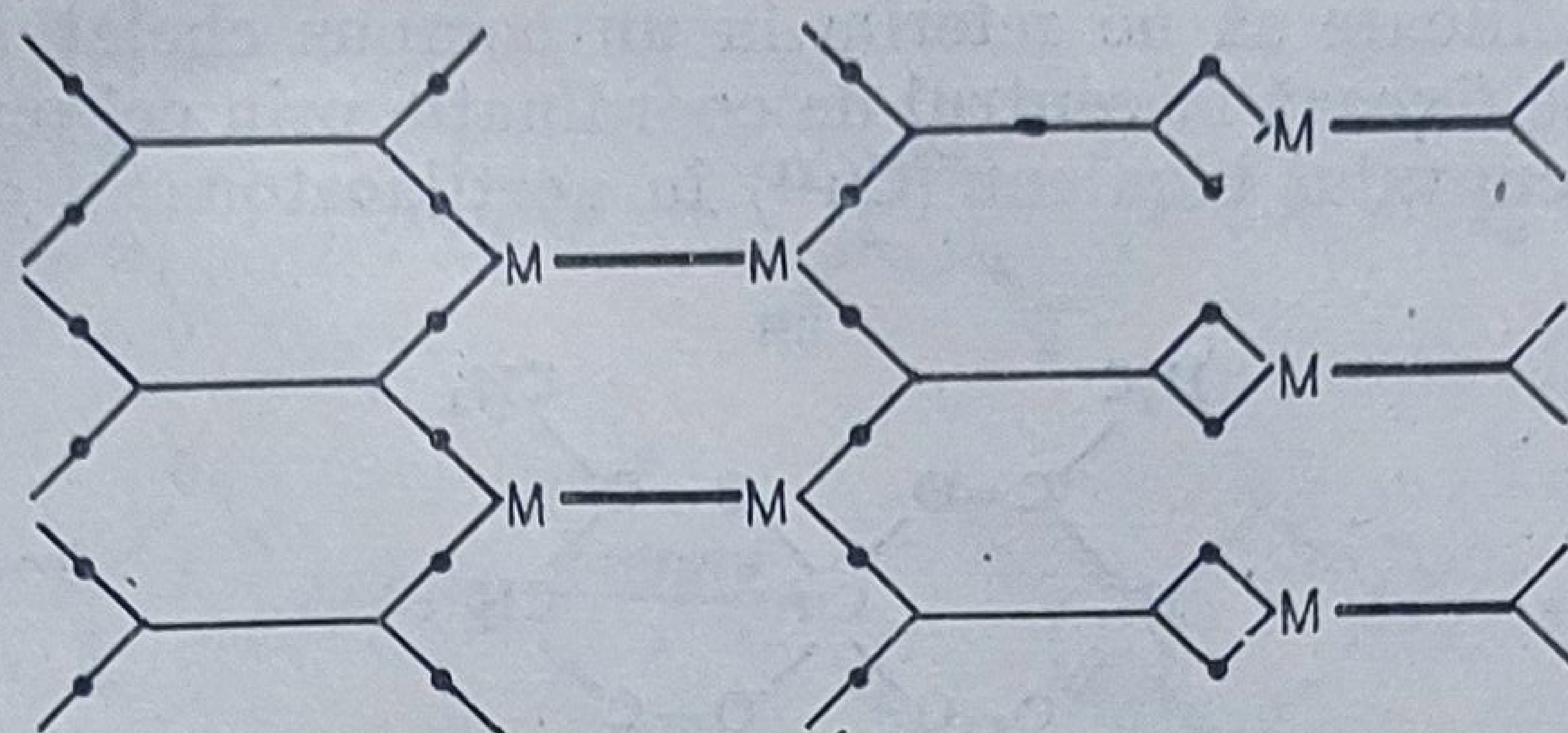
rezultă un polichelat liniar, cu structura:



Dar același polichelat poate apare și în alte variante spațiale:



Atunci cînd nodurile chelatice prezintă o structură neplanară structura polimerului va fi tridimensională:



——— vederea laterală a moleculelor de ligand.

În ultima reprezentare structurală fiecare nod chelat constituie începutul unui nou strat reticulat de polimer.

Există pînă în prezent puţine date experimentale cu privire la structura polimerilor chelaţi. Cele existente [364] arată că formele preferenţiale sînt cele bi- şi tridimensionale fără să le excludă pe cele liniare care se manifestă însă cantitativ în mai mică măsură.

Totuşi V. V. Korşak şi colab. au reuşit [73, 97, 366] să sintetizeze un polimer polichelat cu structură liniară, solubil, posedînd masă moleculară ridicată.

Se consideră în genere că forma structurală a polimerului depinde hotărîtor de natura metalului care participă la obţinerea compusului de coordinaţie şi anume cu cît raza sa ionică cu care participă la complexare, este mai mică, cu atît este mai redusă probabilitatea obţinerii structurilor tridimensionale [351].

În genere capacitatea elementelor de a forma polimeri de coordinaţie trebuie discutată în strînsă legătură cu proprietatea lor de a genera combinaţii complexe.

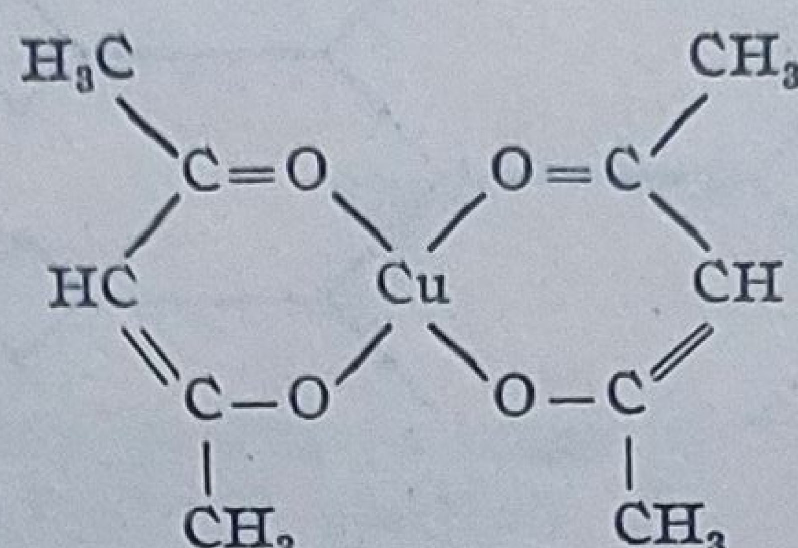
Pînă în prezent nu s-a dovedit însă şi obligativitatea ca toate combinaţiile complexe să genereze şi polimeri de coordinaţie. Se speră, că treptat numărul combinaţiilor participînd la formarea acestui tip de polimeri să se lărgească asigurîndu-se astfel apariţia unei noi varietăţi de macromolecule polichelate, cu noi proprietăţi şi aplicaţii.

5.1.1. Polimeri bis-chelaţi

Eforturi deosebite s-au îndreptat spre selectarea condiţiilor experimentale care asigură formarea legăturilor chelatice chiar pe lanţul principal al polimerului de coordinaţie.

Dificultatea principală este așa-numitul „*efect de chelare*" care constă în faptul că stabilitatea monomerilor de coordinație implicînd chelarea este mult mai pronunțată comparativ cu a acelorași compuși nechelați [366].

Pentru exemplificare să ne referim la un compus chelat în care grupul electronodonor se fixează la centrul de coordinație prin cel puțin doi atomi, cum este cazul cuprului bivalent (Cu^{II}) în acetilacetonatul corespunzător:

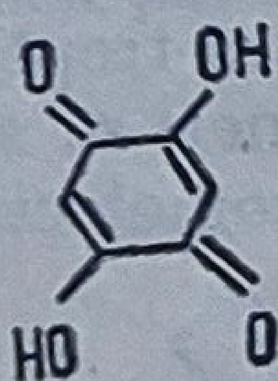


Produsul rezultat, este mai stabil decît cel nechelat deoarece conține mai mult decît o singură legătură ce trebuie distrusă pentru ca ligandul să poată fi îndepărtat din vecinătatea centrului de coordinație. Pornind de la acest efect s-a utilizat o gamă largă de liganzi, fără a se obține fixarea lor prin ambele capete la același centru de coordinație. Experimentînd totuși cu raporturi 1 : 1 și folosind ioni metalici drept *agenți de bischelatizare* se obțin lanțuri macromoleculare [361]:

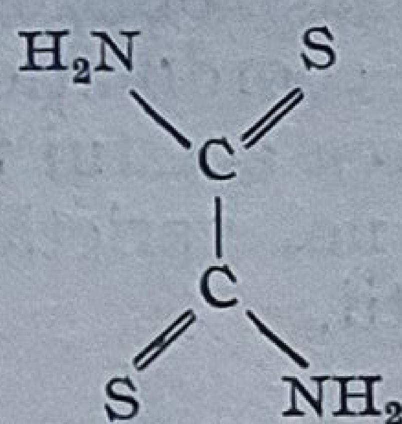


5.1.1.1. Polimeri bis-chelați cu grupe simple bis-chelatizante

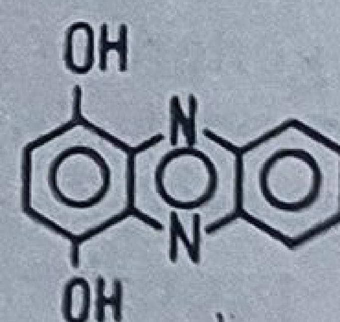
Cei mai simpli agenți de chelare sînt anionii derivînd de la compuși de forma:



2,5 *dihidroxi-p-benzochinonă*



ditiooxamidă

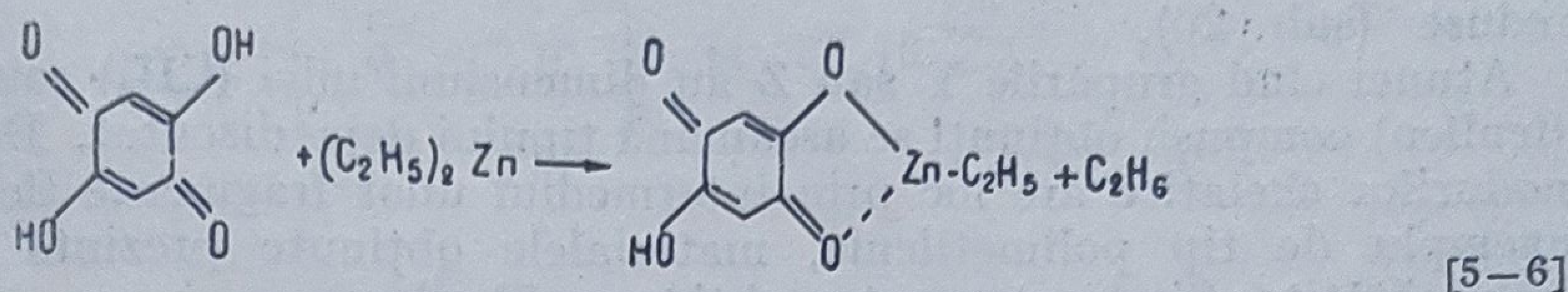


1,4 *hidroxifenazină*

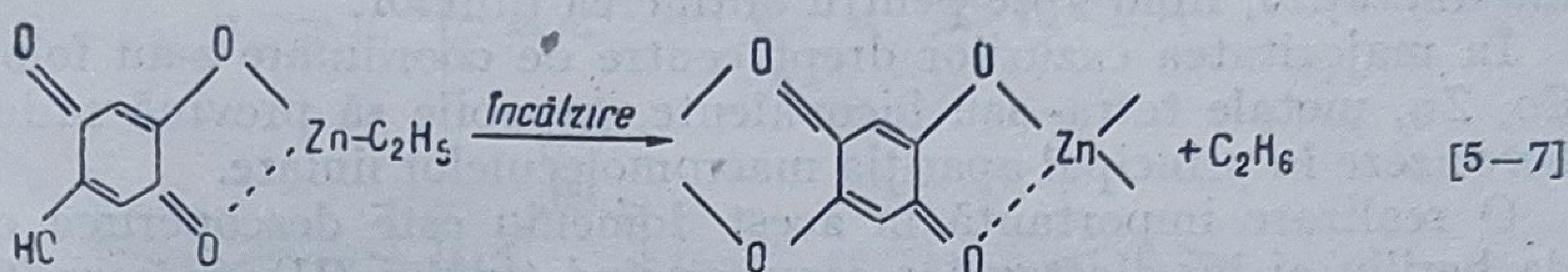
Grupe donoare de acest tip unite prin două extremități de chelare formează lanțuri cu rigiditate pronunțată.

Punînd la punct diferite tehnici de lucru B. P. B l o c k [362] sintetizează polimeri cu Zn^{II} și Cu^{II}, reprezentînd pulberi insolubile, infuzibile,

cu capacitate de plastifiere extrem de redusă. Reacţia de obţinere cuprinde două etape principale:

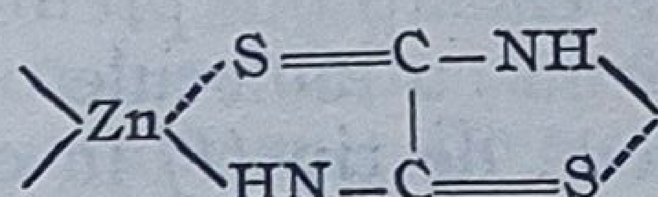


[5—6]



[5—7]

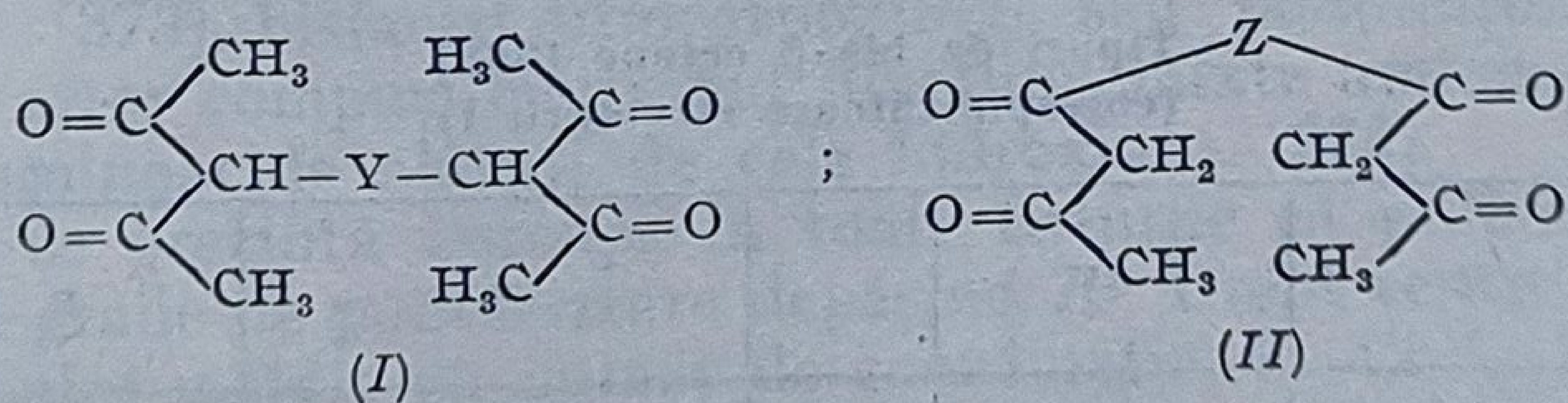
Primul stadiu al reacţiei se desfăşoară la 0°C, la temperatura camerei rezultînd un dimer. Ridicarea temperaturii pînă la 147° conduce la obţinerea unui *polichelat* cu gradul de polimerizare 27. Din ditiooxamidă prin *policondensare interfacială* rezultă *polibischelaţi* cu grade de polimerizare sub 20:



5.1.1.2. Polimeri bis-chelaţi cu grupe complexe bis-chelatizante

Mai interesantă este sinteza bispolichelaţilor în care nodurile chelatice nu sînt rigid legate între ele. S-au folosit în acest scop în principal 3-dicetonele şi bis-diacetonaţii.

Există două modalităţi prin care β-dicetonele se pot reuni pentru a genera grupări *bis-chelatizante*: prin intermediul grupelor metilice (I) sau prin grupele finale ale cetonelor (II). Ambele tipuri de legături au fost detaliat cercetate:



Pentru prepararea acestor polimeri s-au folosit două metode principial diferite. Prima constă în reacţia dintre o bis-cetonă cu un compus conţinînd metalul ce va juca rolul centrului de coordinaţie, iar cea de a doua decurge prin interacţiunea grupelor finale, aparţinînd β-dicetonaţilor. Literatura de specialitate conţine mai multe rezultate referitoare la prima cale.

Drept metode practice se indică precipitarea din soluție, reacții în stare topită sau policondensare interfacială. Polichelații obținuți prin oricare dintre metodele menționate se caracterizează prin grade de polimerizare reduse (sub 20).

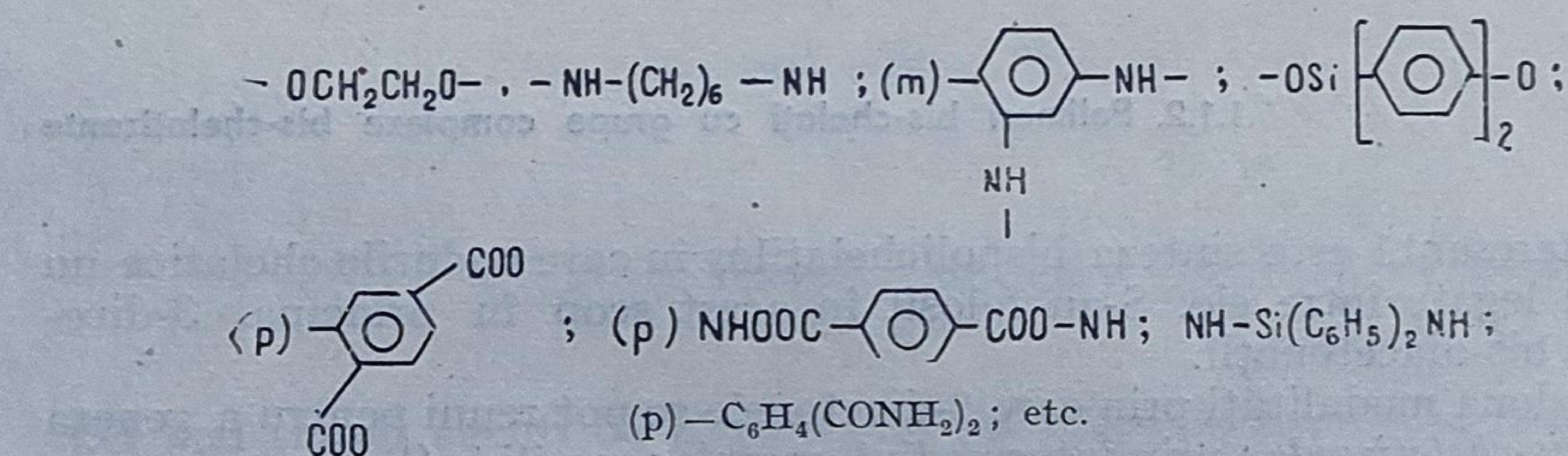
Atunci cînd grupările Y sau Z au dimensiuni mici (CH_2) sau sînt rigide (fenilen) compușii obținuți se aseamănă tipului deja discutat. Dacă legarea nodurilor chelatice are loc prin intermediul unor fragmente flexibile, spre exemplu de tip polimetilenic, materialele obținute prezintă proprietăți îmbunătățite, fiind apte pentru obținerea fibrelor.

În majoritatea cazurilor drept centre de coordinare s-au folosit Be, Cu, Co, Zn, metale tetra- sau bicovalente, capabile să prevină reticularea și să favorizeze în principal apariția macromoleculelor liniare.

O realizare importantă în acest domeniu este descoperirea că derivații de beriliu ai bis-dicetonelor corespunzînd tipului (II), în care Z reprezintă lanțuri metilenice formate din 4—12 unități $-CH_2-$, se transformă prin încălzire la presiune redusă în monomeri sau dimeri volatili, care prin polimerizare ulterioară conduc la produse macromoleculare ale căror proprietăți de solubilitate și flexibilitate îi caracterizează ca structuri liniare [361].

Sinteza compușilor de tipul $Be[CH_3CCOCXCOCH_3]_2$ în care X este o grupă reactivă de tip $-OH$ sau $-NH_2$, a deschis calea obținerii unei întregi clase de copolimeri pe baza chelaților preformați ai bis-β-dicetonelor.

Lucrînd în soluție sau topitură cu molecule organice bifuncționale se pot obține derivați de bis-β-dicetonă de tip (*I*) în care Y poate fi [368, 369]:



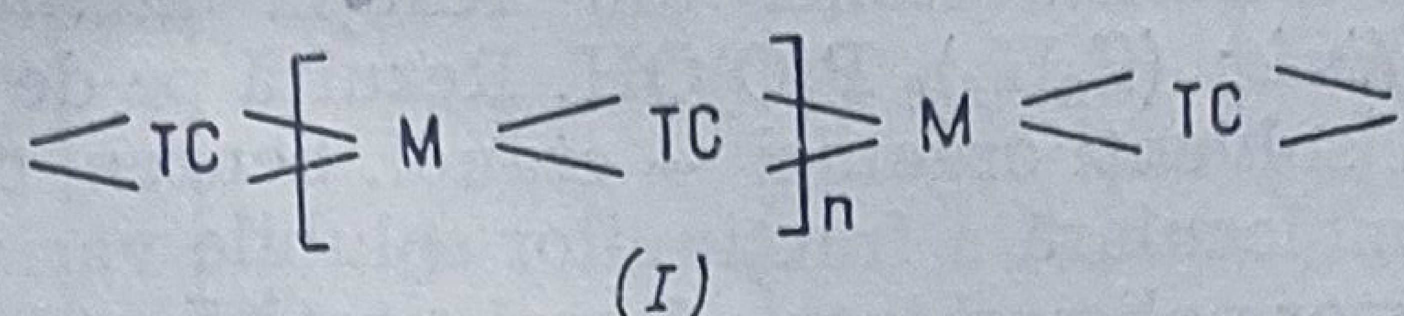
alături de alte grupări cuprinse în tabela 43.

Tabela 43

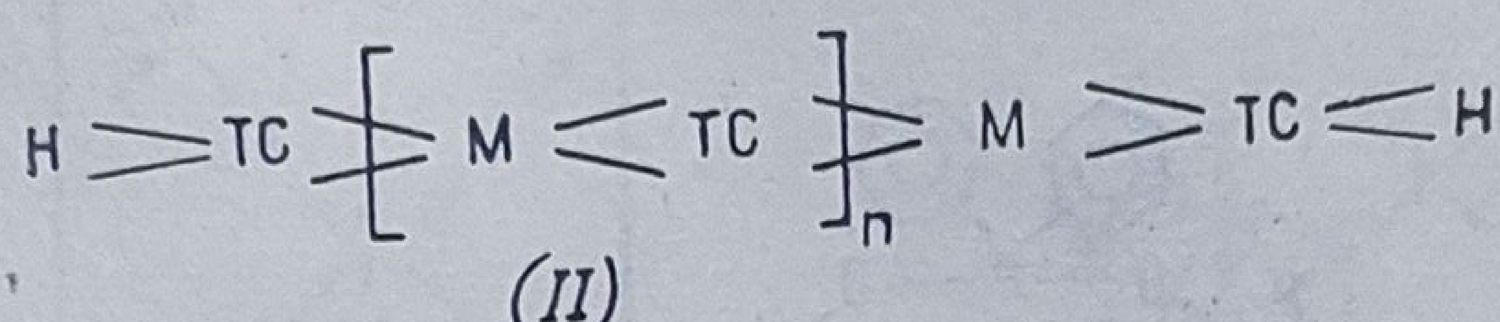
Tipuri de bis-β cetone [368]
(corespunzătoare structurii I)

	Y	R	R'		Y	R	R'
1	—	CH_3	CH_3	7	$CH(C_6H_5)$	CH_3	CH_3
2	—	CH_3	C_6H_5	8	$CH(C_6H_5)$	CH_3	C_6H_5
3	—	C_6H_5	C_6H_5	9	$(CH_2)_2$	CH_3	CH_3
4	CH_2	CH_3	CH_3	10	$CH_2-C_6H_4-CH_2$	CH_3	CH_3
5	CH_2	CH_3	C_6H_5	11	S	CH_3	CH_3
6	CH_2	C_6H_5	C_6H_5				

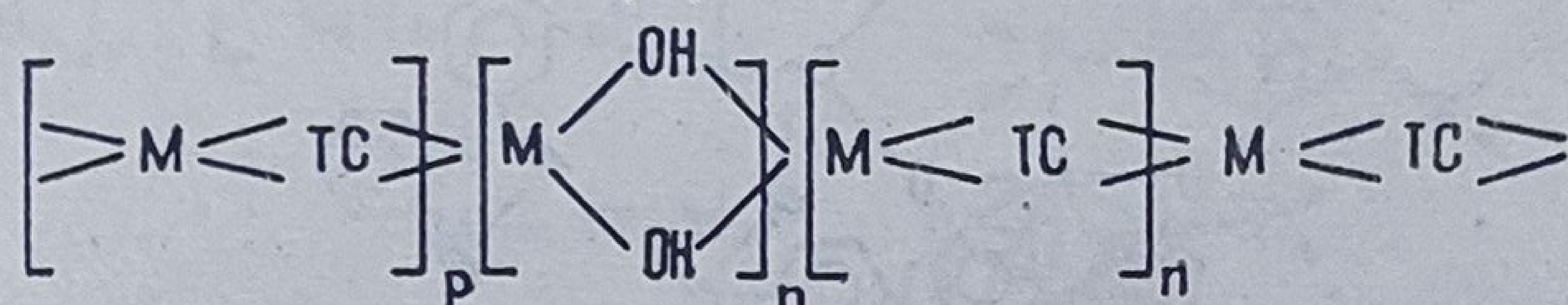
Pe baza datelor analizei elementare J. C. Bailar [369] propune trei tipuri de structuri pentru acești polimeri:



(I)



(II)



TC = tetracetonă

Cercetînd rezistența termică a polichelaților s-a constatat că stabilitatea cea mai redusă caracterizează compușii cuprului cu cetona 11, care se descompune la 125 °C. Polimerii beriliului, nichelului și cuprului cu cetonele 4,5, ai diberiliului cu cetonele 2,7 și 8 se descompun în intervalul 100—200 °C. Restul se prezintă ca pulberi insolubile și infuzibile ce se descompun peste 250 °C. În funcție de ionul metalic specific, polimerii se pot dispune în următoarea ordine a termostabilităților:



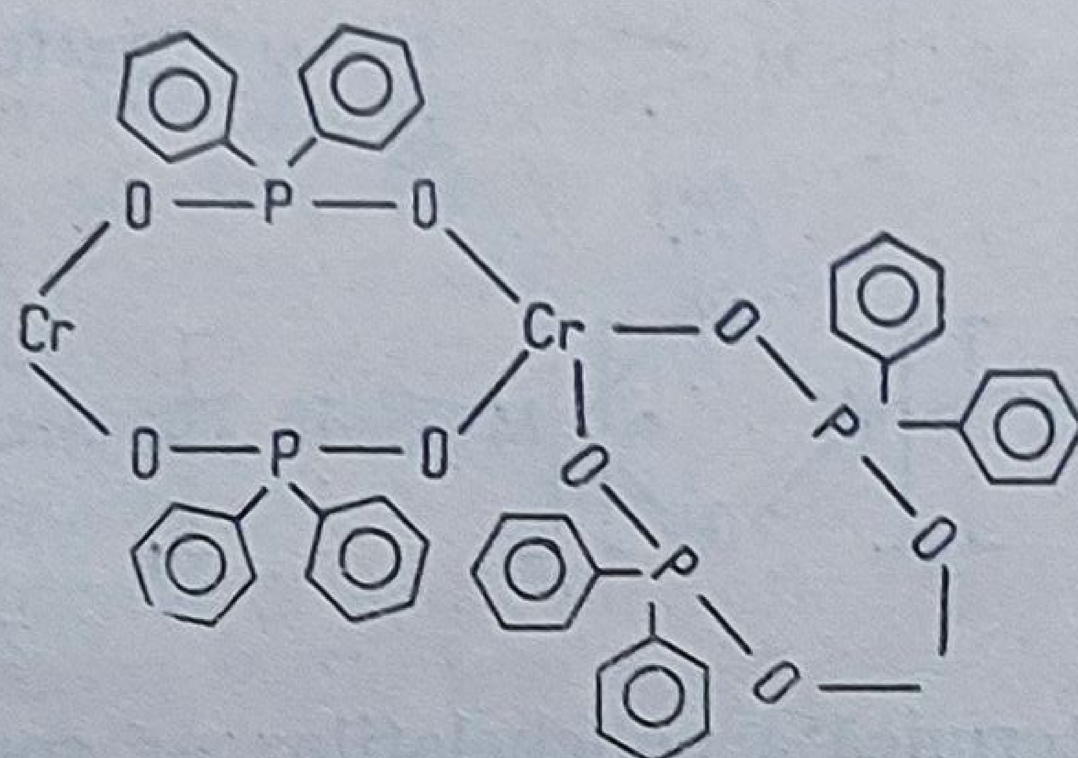
$$Be > Cu > Ni > Zn > Co$$

Acești polimeri sînt sub aspectul proprietăților fizice analogi compușilor macromoleculari organici. Unii au la temperatura camerei caracter sticlos, alții sînt filabili din topirură. Cei ce manifestă solubilitate în benzen prezintă mase moleculare de aproximativ 1 000 și sînt instabili la temperaturi depășind 200 °C.

Se fac eforturi pentru cunoașterea polichelaților pe bază de bis-hidroxichinoline [370], bis(aminoacizi), bis-tiopicolinamide [92], bis(acizidicarboxilici) [78, 371], bis(hidroxiacizi) [106], bishidroxialdehide [78], bisaminofenoli, bis(acid ditiocarbamic) [372], bis(tiosemicarbazone), bis(cetoimide), bis(dioxime) [373], bis(acizi ditiocarboxilici) sau poli(hidroxifeniltriazine), precum și a altor compuși conținînd funcțiuni mixte aminoacide și β-dicetonice sau aminoacide alături de cele hidroxiazo [374].

Produsele se prezintă aproape în toate cazurile ca pulberi insolubile și infuzibile cu grade de polimerizare depășind 70. Drept centre de coordinare servesc mai ales metale cu număr de coordinație 4: Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II} sau Zn^{II} și alte elemente care favorizează procese de reticulare (spre exemplu aluminiul). Pentru a putea utiliza totuși elemente hexacoordinate și a evita în același timp pericolul reticulării, două din cele 6 poziții ale atomului central se blochează în așa fel ca să nu poată lua parte la formarea lanțului macromolecular. Masele moleculare ale polimerilor astfel obținuți sînt mici din cauza împiedecărilor sterice.

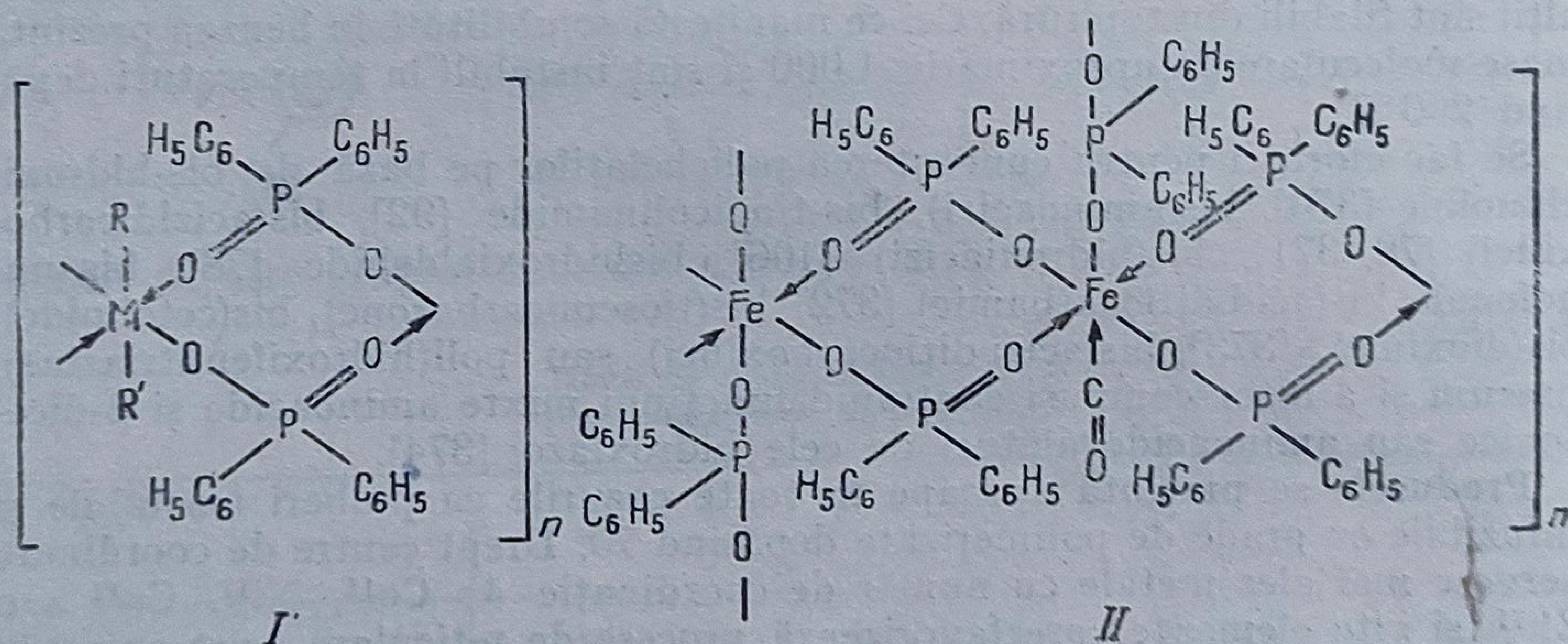
Vom reține doar cîteva exemple. Astfel B. P. Block și colab. [376, 377] au dezvoltat structuri conținînd legături de tip Cr—O—P pe calea eliminării termice a acetilacetonei din reacția *acetilacetonatului de crom* cu *acidul difenilfosfinic:* $(C_6H_5)_2$ P(O)OH. Rezultă pe de o parte materiale solubile în diferiți solvenți organici — etanol, benzen, cloroform și un rezidiu insolubil. Masa moleculară a fracțiunilor solubile variază între 1 940 și 10 870. Structura acestor polimeri într-o formă simplificată poate fi reprezentată astfel:



(chelat acetilacetonă)

Deși acest compus se caracterizează ca un polimer de coordinație cu catene de bază complet anorganice; el conține totuși 60% C și 5% H conținut propriu unui compus organic.

Recent V. V. Korșak și colab. utilizează drept grupe chelatizante tot pe cele provenind de la acidul difenilfosfinic pe care le complexează cu metale de tranziție provenind din compuși de natura $Fe(CO)_5$, $W(CO)_6$, $Mo(CO)_6$, $Mn(CO)_{10}$, $Mn(CH_3COO)_2$. Cîteva tipuri structurale (I—IV) sînt redate mai jos [366]:

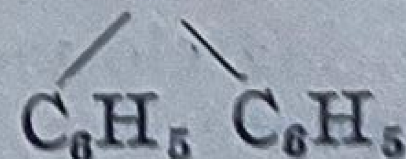




M = Fe; R = R' = CO;

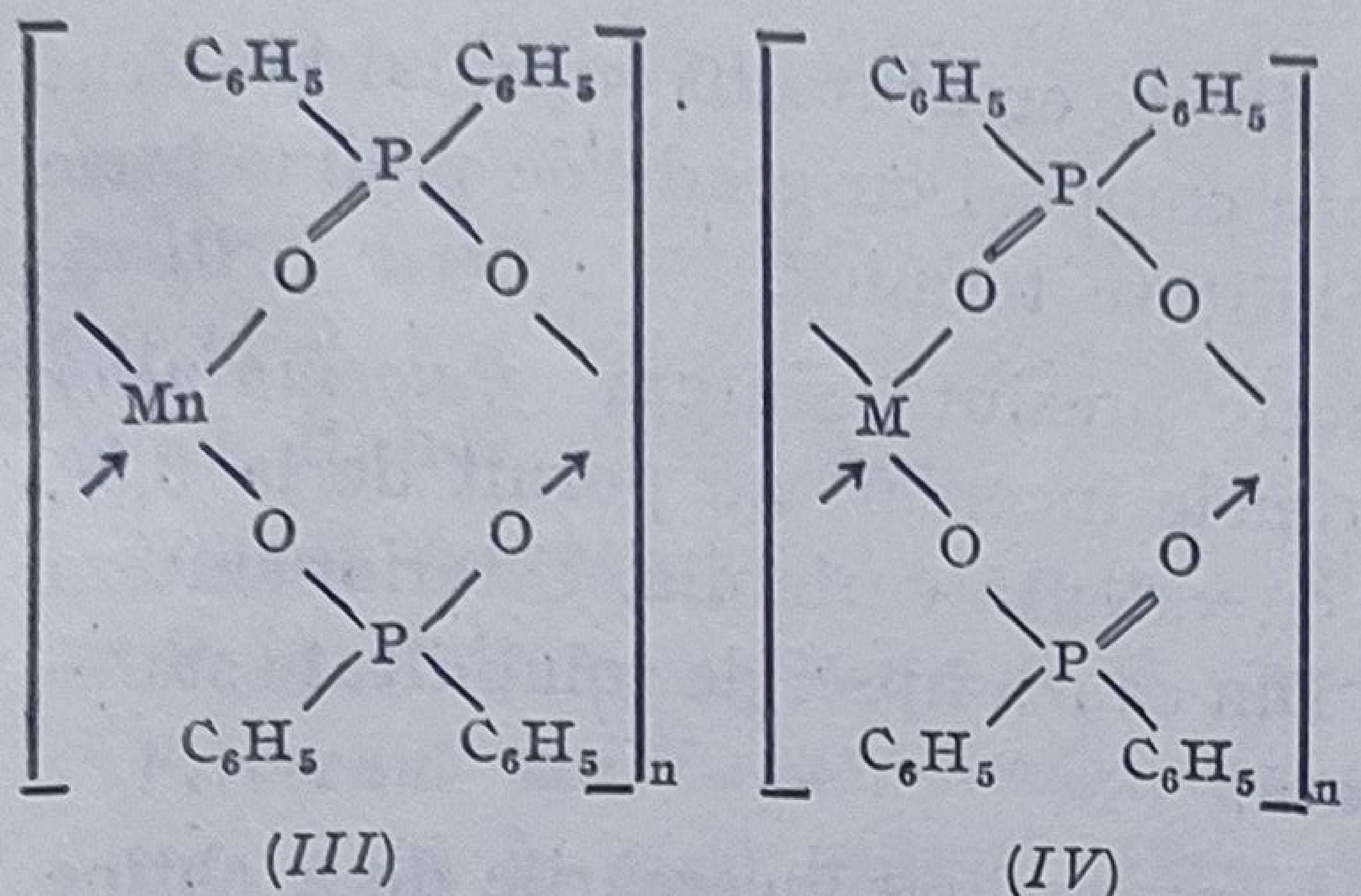


M = Cr; R = CO; R' = —O—P—O



C_6H_5 C_6H_5

Structura unor asemenea polimeri de coordinație rezultă din figura 38.



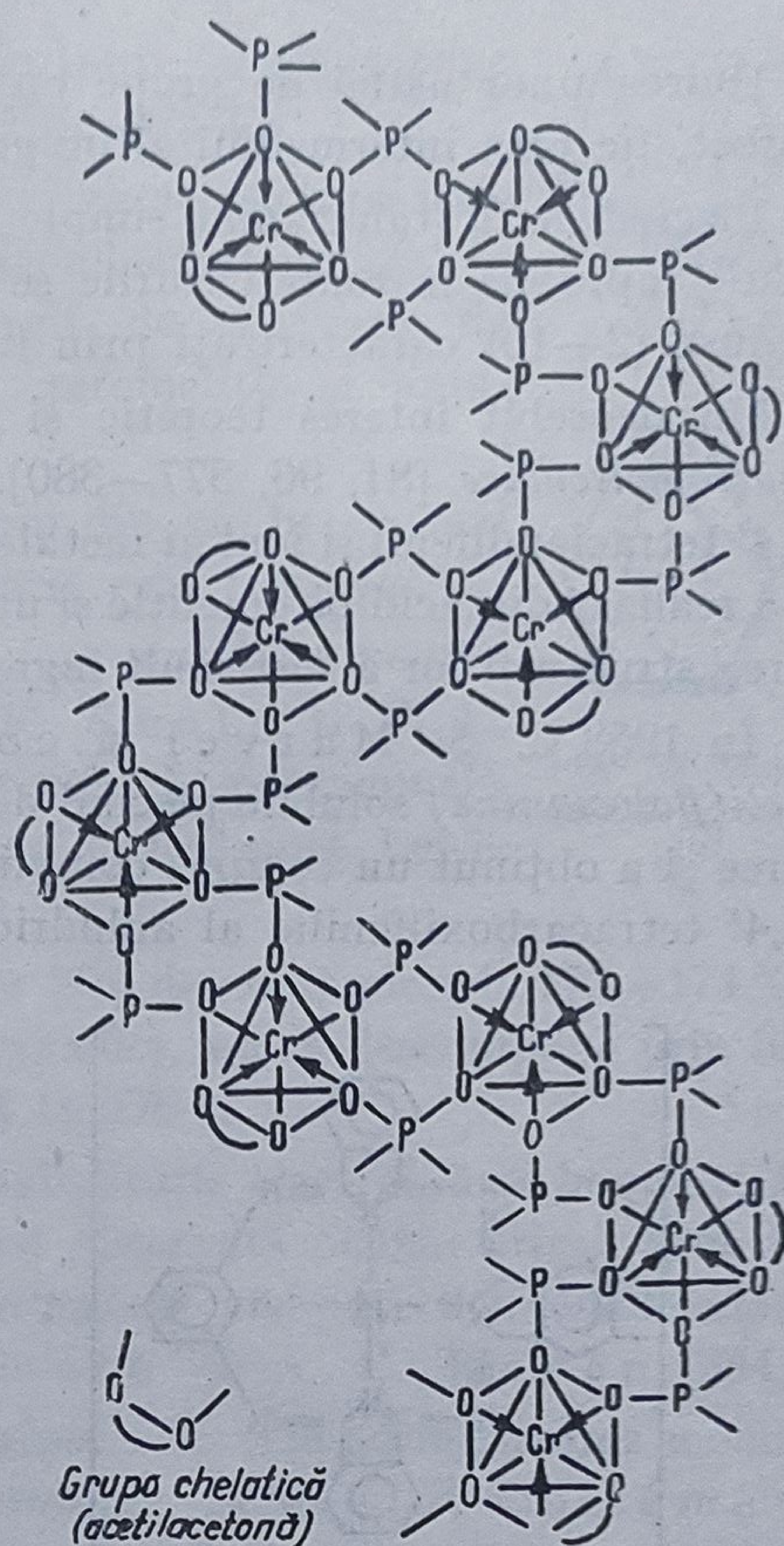


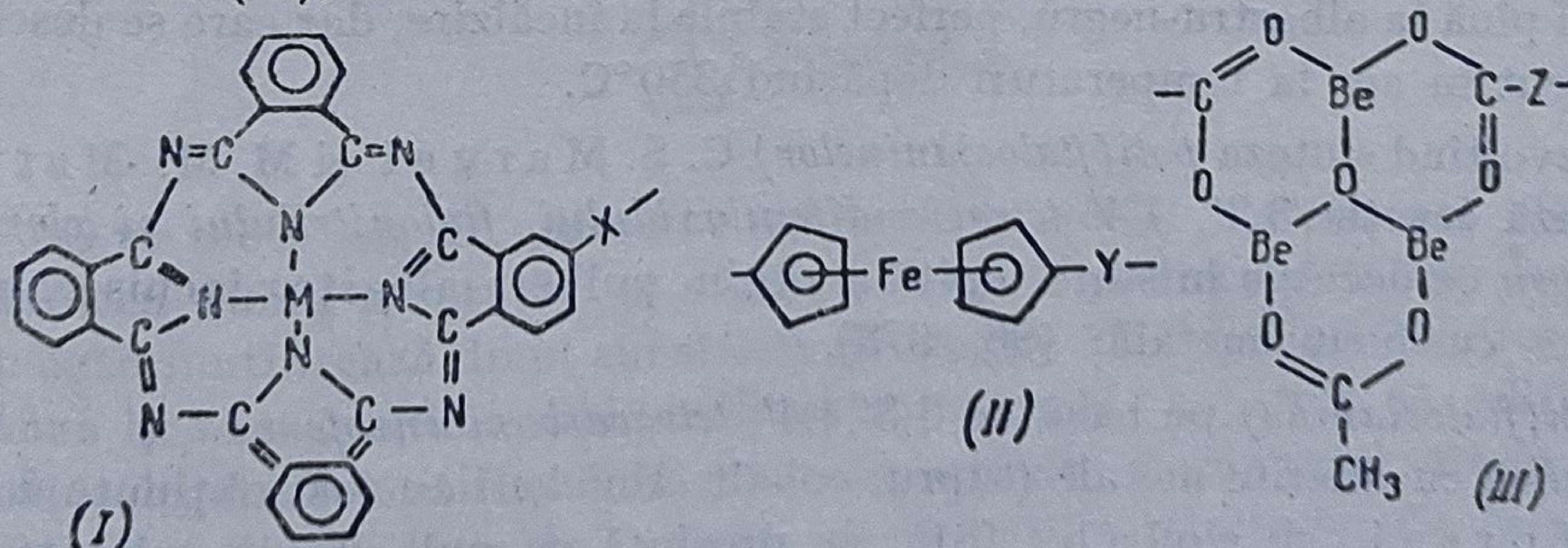
Fig. 38 Structura polimerilor de coordinație cu fosfor [49]

Reacția de policoordinare a *acidului difenilfosfinic* cu carbonili metalici de tip $Mn_2(CO)_{10}$, $W(CO)_6$ și $Mn(CH_3COO)_2$ conduce la lanțuri macromoleculare cu schelet anorganic. Pentru acești polimeri este caracteristică structura liniară, iar pentru compusul obținut din $Fe(CO)_5$, cea tridimensională.

Polimerii liniari sînt solubili într-o serie de solvenți organici puternic polari de natura dimetilsulfooxidului hexametilfosfoamidelor, dimetilformamidei, piridinei, dimetilacetamidei etc.

5.1.1.3. Polimeri bis-chelați cu grupări foarte stabile

S-a reușit sinteza polimerilor de coordinație pe calea policondensării utilizînd substanțe caracterizate prin deosebită stabilitate ca: ftalocianine (*I*), ferocene (*II*), sau acetat bazic de beriliu (*III*):



Unirea unor astfel de grupe cu centrele de coordinaţie se produce fie direct, fie prin intermediul altor grupări.

Plecînd de la ftalocianine simple coordinate cu ajutorul cuprului bivalent (Cu^{II}) aproape în toate cazurile se obţin compuşi cu grade de polimerizare reduse (2—10) caracterizaţi prin instabilitate termică.

Un deosebit interes teoretic şi practic prezintă sinteza *ftalocianinelor macromoleculare* [81, 96, 377—380]. Primele încercări au pornit de la 3,3', 4,4' tetraciandifenil şi ioni ai metalelor cu valenţă variabilă. Ulterior sinteza s-a realizat din acid piromelitic şi uree. Din cauza lipsei de solubilitate stabilirea structurii lor a fost mult îngreunată.

În 1958 C. S. Marvel şi colab. au preluat încercările de a obţine *poli(ftalocianine)* solubile plecînd de la acid piromelitic, anhidridă ftalică şi uree şi a obţinut un compus complicat cu structura (*I*) sau din esterul 3,3', 4,4' tetracarboxilfenilic al anhidridei ftalice cu ureea (*II*):

(*I*) ; (*II*)

Materialele obţinute, folosind cupru ca centru de coordinaţie şi reactanţi în raporturi echimoleculare, sînt liniare ; ele se prezintă ca pulberi albastre-verzui pînă la albastru-negru, perfect stabile la încălzire, dar care se descompun lent în aer la temperaturi depăşind 350 °C.

Dezvoltînd sinteza *poli(ftalocianinelor)* C. S. Marvel şi M. M. Martin studiază reacţia 3,3', 4,4' *tetraciandifeniloxidului, ftalonitrilului şi clorurii de cupru* ce decurge în stare topită şi obţin pulberi albastru-închis, higroscopice cu luciu metalic [96, 378].

Poli(ftalocianine) pe bază de 3,3',4,4' *tetracarboxibenzofenonă* şi *anhidridă ftalică* cu diferite metale (cupru, cobalt şi nichel) au fost obţinute de V. V. Korşak şi colab. [81]. Se prezintă ca pulberi viu colorate, de

deosebită termostabilitate (pierderi importante de greutate se constată abia la temperaturi mai mari de 475°C).

Alte *poli(ftalocianine de cupru)* stabile termic şi la acţiuni oxidative, prezentînd proprietăţi de semiconductori ($\sigma_{300°K} = 10^{-7} - 10^{-8}$ ohm^{-1}. cm^{-1}), la energii de activare de 7,9 kcal/mol, s-au sintetizat din acid piromelitic şi anhidridă ftalică [379, 380].

Un alt derivat, utilizat în ultimul timp din ce în ce mai mult la sinteza polimerilor de coordinaţie este *ferocenul.*

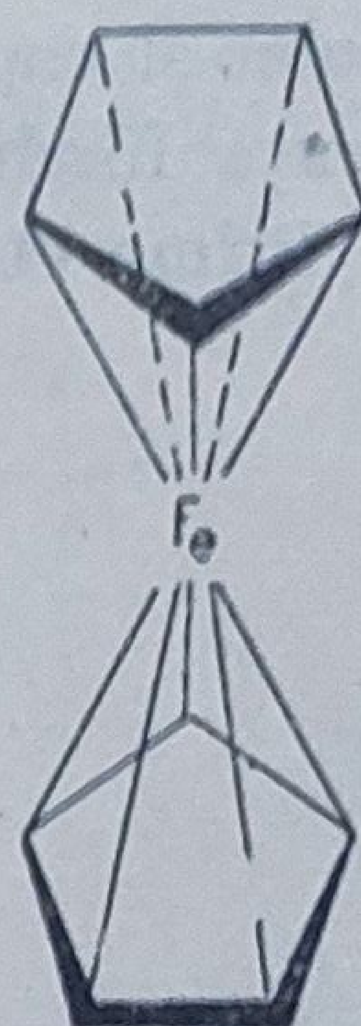


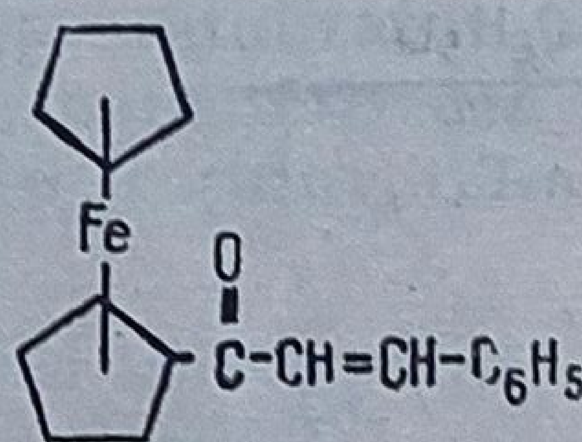
Fig. 39 Molecula de ferocen [49]

Ferocenul sau *fericiclopentadienilul* a fost sintetizat pentru prima dată în anul 1951 de către T. F. Kealy şi P. L. Pauson. Prezintă structură de antiprismă pentagonală (fig. 39) atomul de fier fiind dispus central în moleculă. Legăturile sale C—H sînt identice [382].

Ferocenul este stabil în aer, se topeşte fără descompunere la 173—174°C. Se dizolvă în majoritatea solvenţilor organici, nu se descompune prin încălzire cu acid clorhidric sau alcalii pînă la 170°C.

Ferocenul este apt pentru reacţii de substituţie electrofilă şi homolitică. Capacitatea sa de a forma polimeri a fost observată pentru prima dată de P. L. Pauson [383], iar primele sinteze de compuşi macromoleculari pe această bază aparţin lui F. S. Arimoto şi A. C. Haven [384].

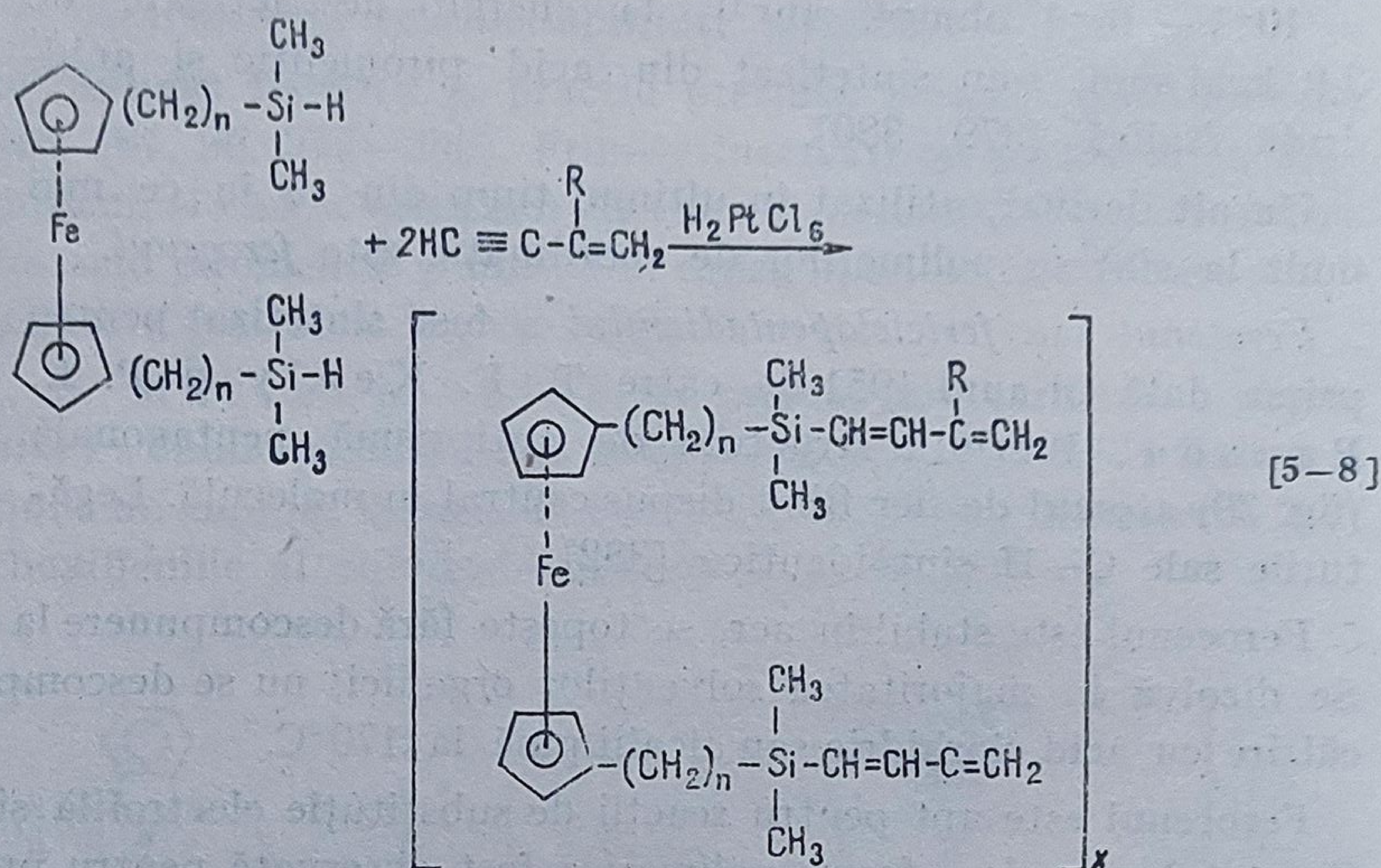
Una dintre metodele larg utilizate în acest scop este polimerizarea monomerilor nesaturaţi conţinînd scheletul ferocenic. Astfel L. E. Colleman şi M. D. Rausch obţin derivaţi nesaturaţi de ferocen pe care ulterior îi supun proceselor de polimerizare şi copolimerizare [385, 386]:



G. Greber şi L. Hollensleben [387] sintetizează derivaţi de ferocen dublu nesaturaţi şi găsesc condiţiile polimerizării lor. În acest scop autorii utilizează drept substanţe de plecare 11′ bis(dimetilhidrosilil)ferocenul şi 11′ bis(dimetilhidrosililmetil)ferocenul, capabile să adiţioneze la tripla legătură acetilenică în prezenţa acidului cloroplatinic drept catalizator, transformîndu-se în derivaţi dienici utilizaţi ulterior fie în scopul

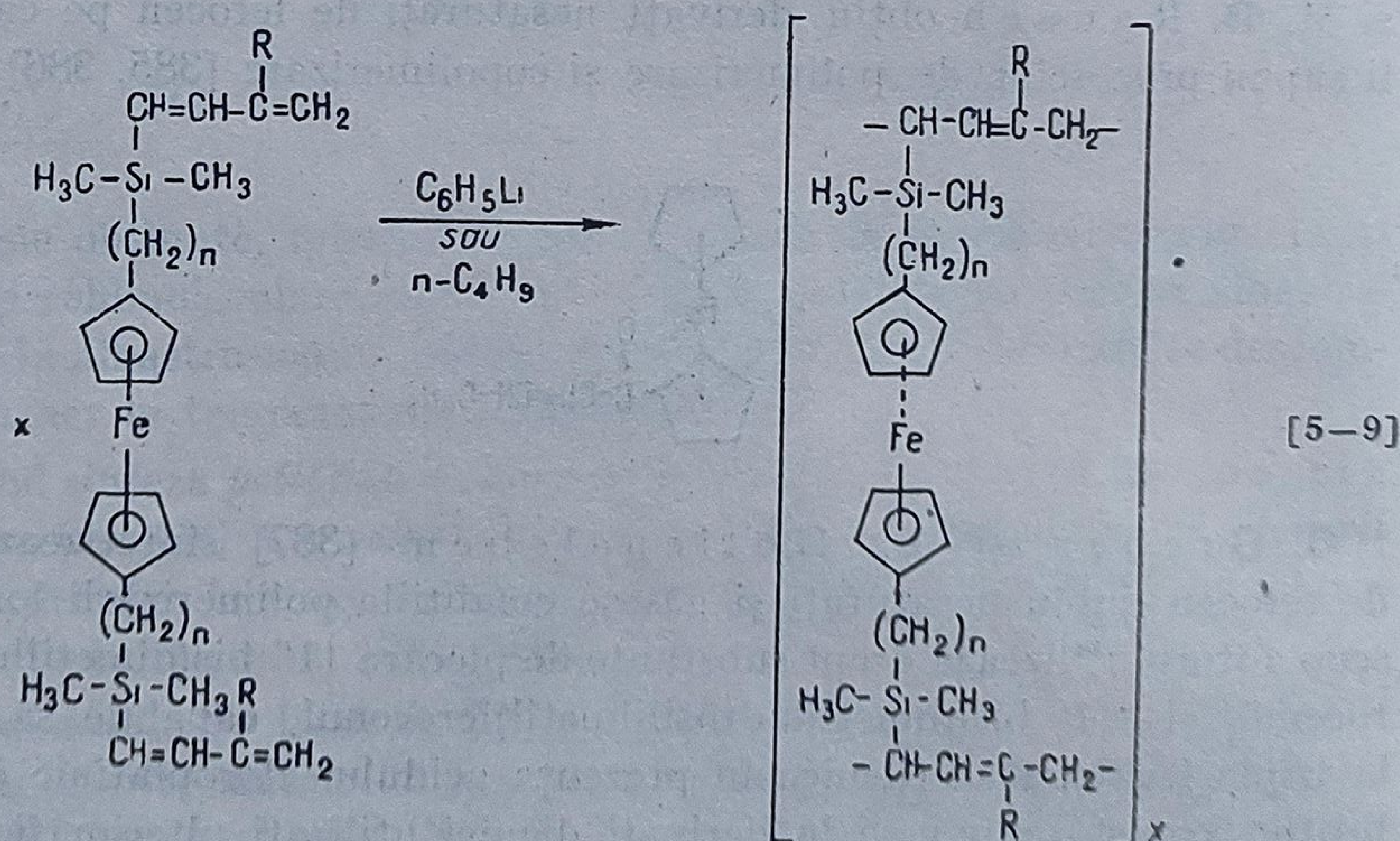
homo şi copolimerizării, sau a sintezelor Diels-Alder conduse în prezenţa filodienelor.

Prima etapă este sinteza monomerului dienic:



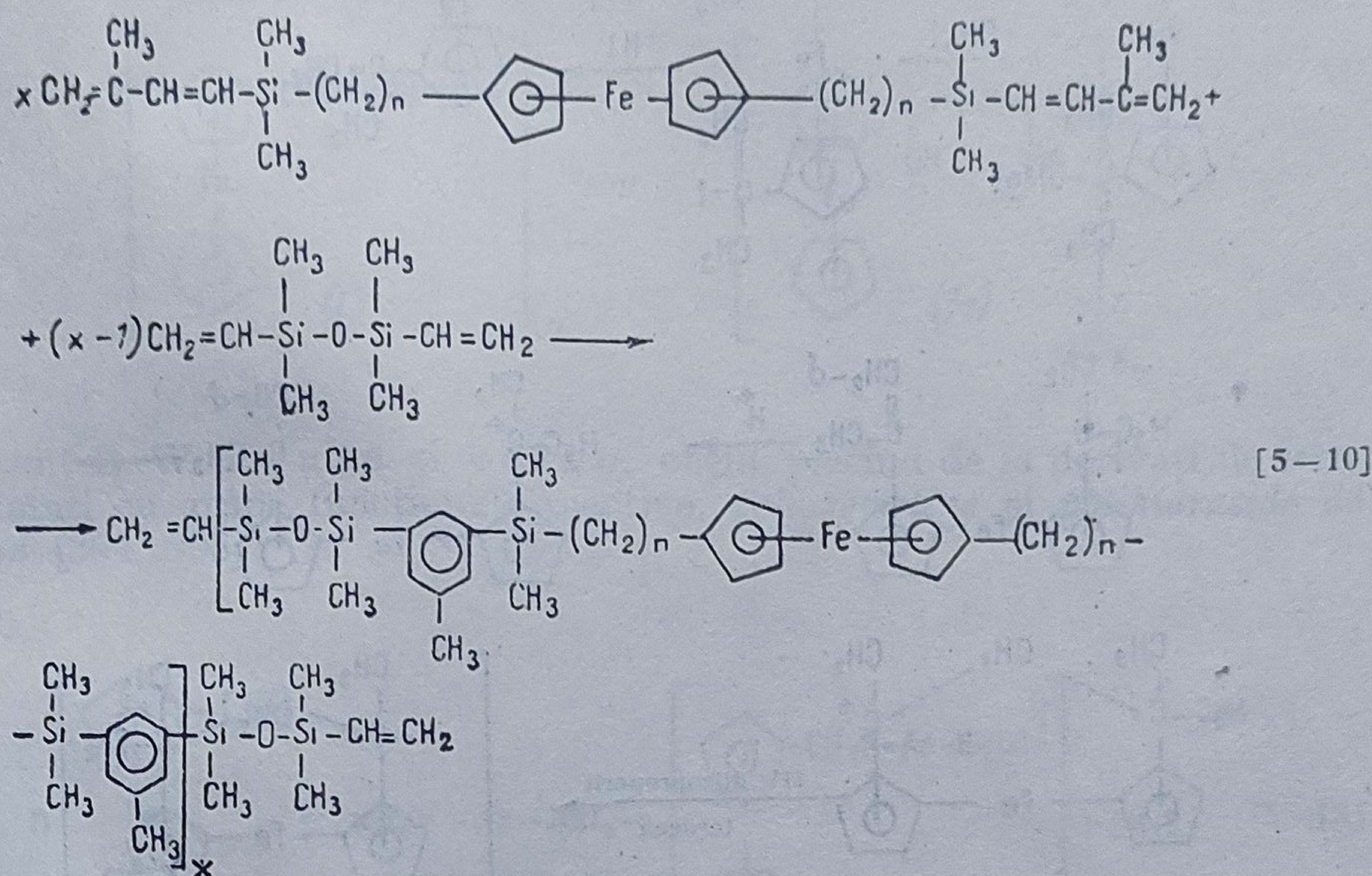
[5–8]

Aceşti monomeri polimerizează anionic în prezenţa derivaţilor litiu-organici:



[5–9]

Pe de altă parte derivaţii silicoorganici conţinînd ferocenul reacţionează cu bis-dienofile după sinteza D i e l s - A l d e r. Utilizînd ca dienofilă tot o combinaţie silicoorganică se poate scrie:



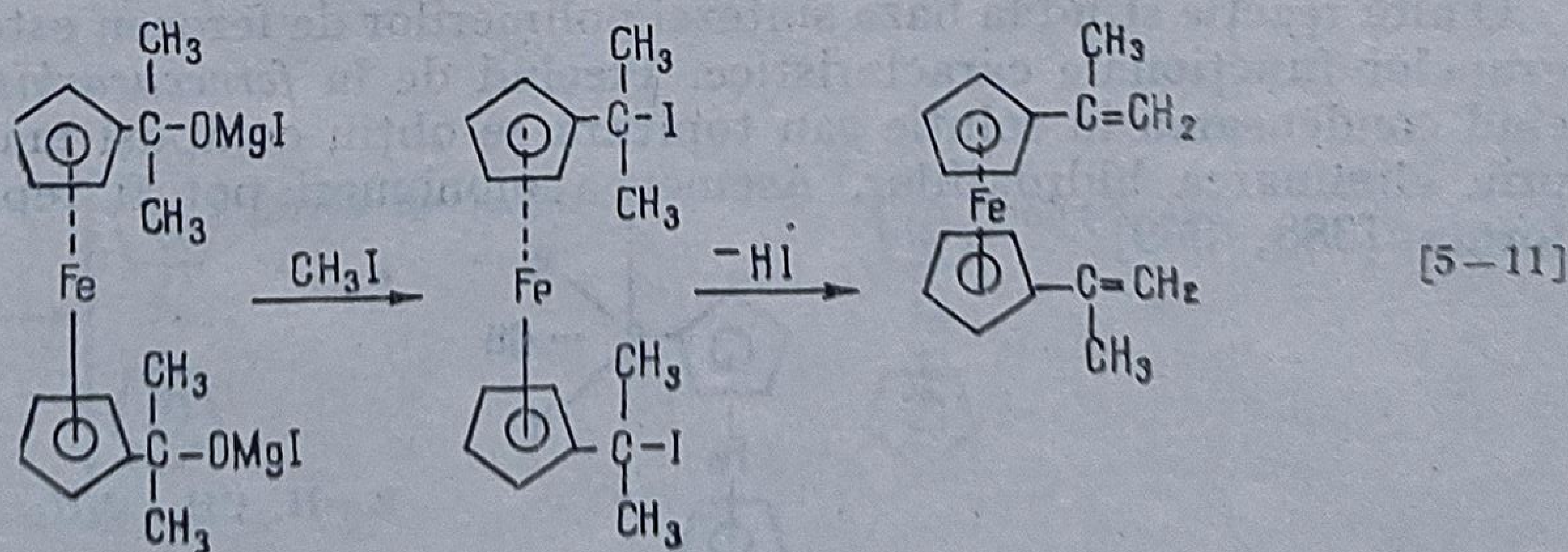
Utilizînd drept dienofilă anhidrida maleică rezultă un polimer interesant, capabil să reacţioneze cu aminele generînd poliimide utilizate cu succes la rigidizarea răşinilor epoxidice.

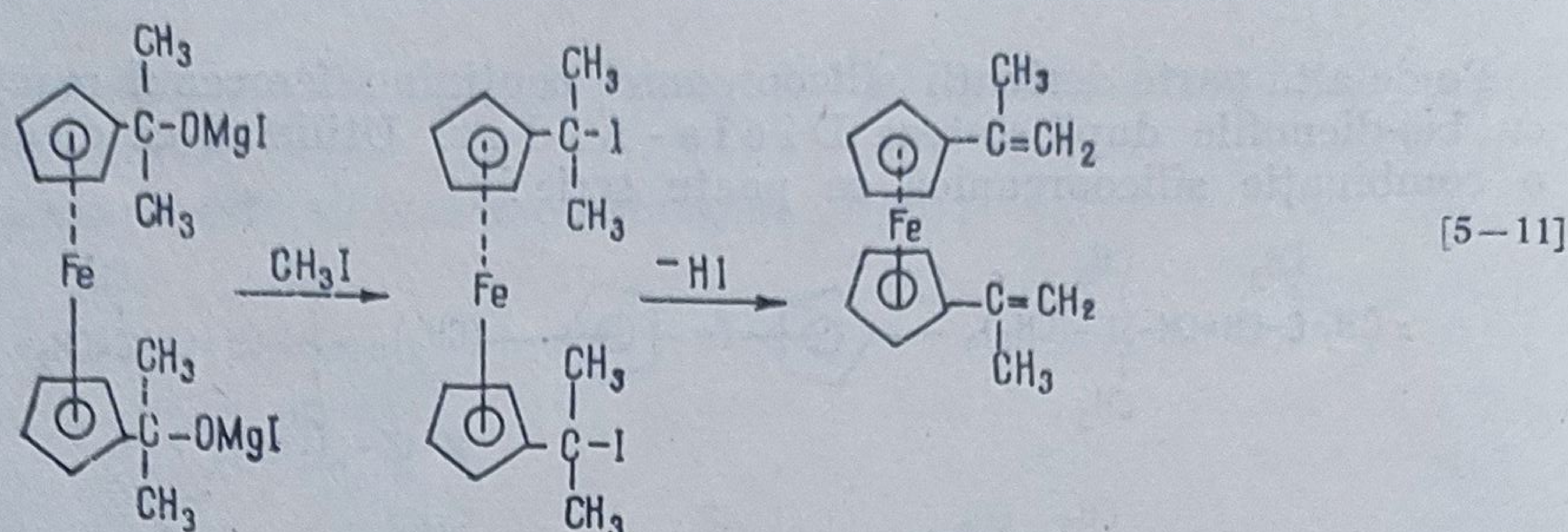
Recent, V. V. K o r ş a k atrage atenţia asupra unei noi modalităţi de obţinere a polimerilor de ferocen, bazată pe capacitatea derivaţilor dialchilenici de a homopolimeriza [388].

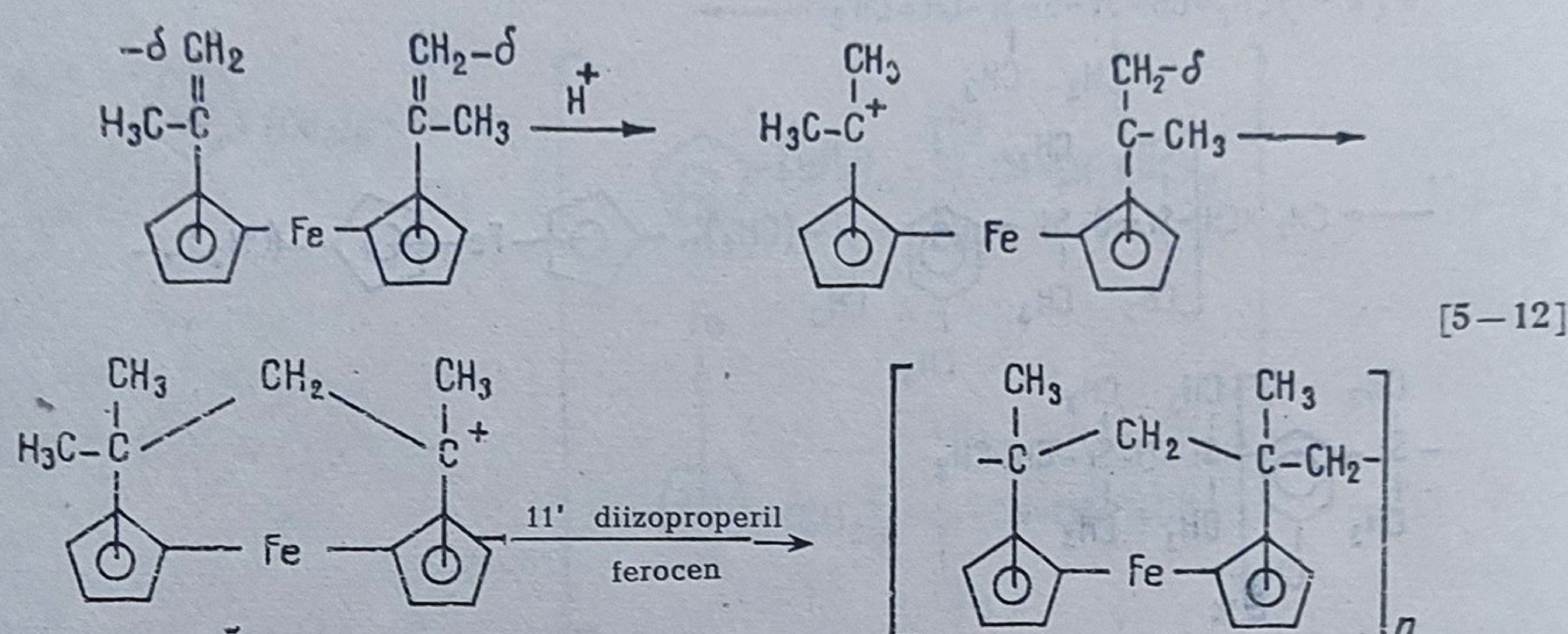
În acest scop autorii prepară mai întîi monomerul, în condiţiile sintezei G r i g n a r d (ecuaţia [5—11]).

Polimerizarea compusului nesaturat se produce ionic şi anume cationic, utilizînd $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ drept catalizator (ec. [5—12]).

Polimerii astfel obţinuţi se caracterizează funcţie de compoziţia lor elementară prin mase moleculare cuprinse între 6 900 şi 250 000 şi prezintă termostabilitate ridicată.

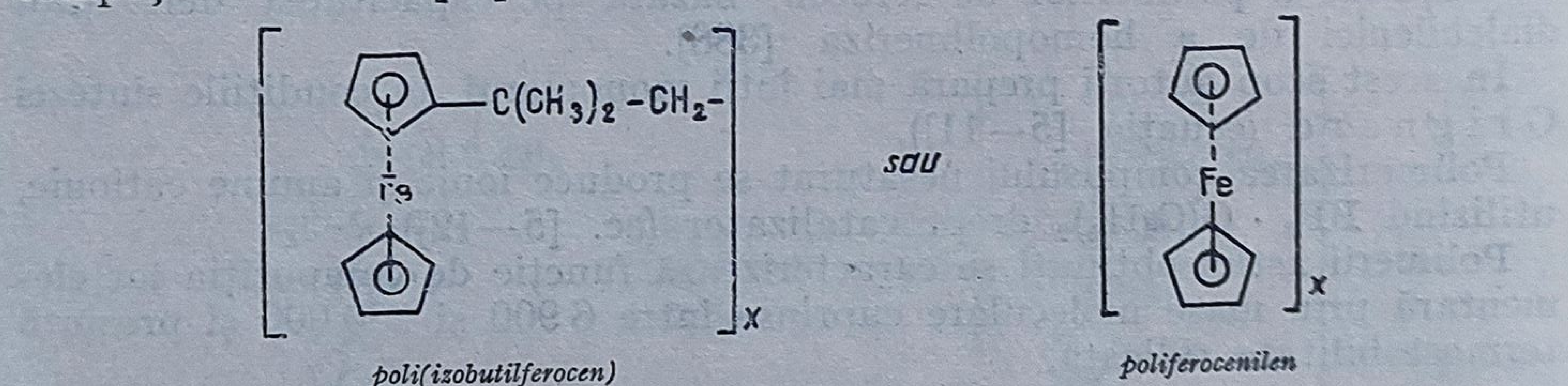






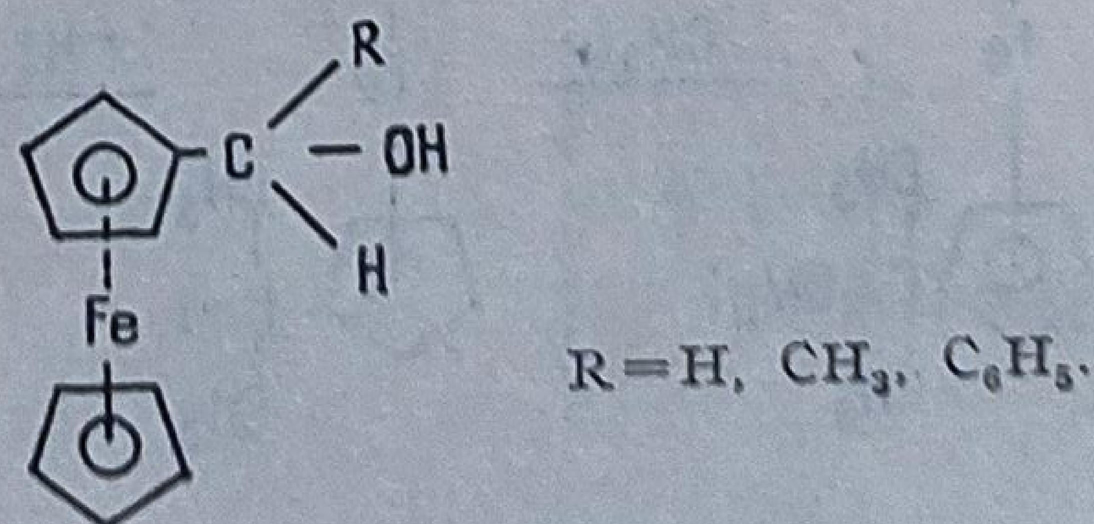
Polimerizarea acestor monomeri poate fi realizată și pe cale anionică în prezența $LiAlH_4$ drept catalizator, dar cantitatea de polimer formată este redusă.

Poliferoceni s-au sintetizat și folosind reacția de polirecombinare rezultînd compuși de forma [49]:



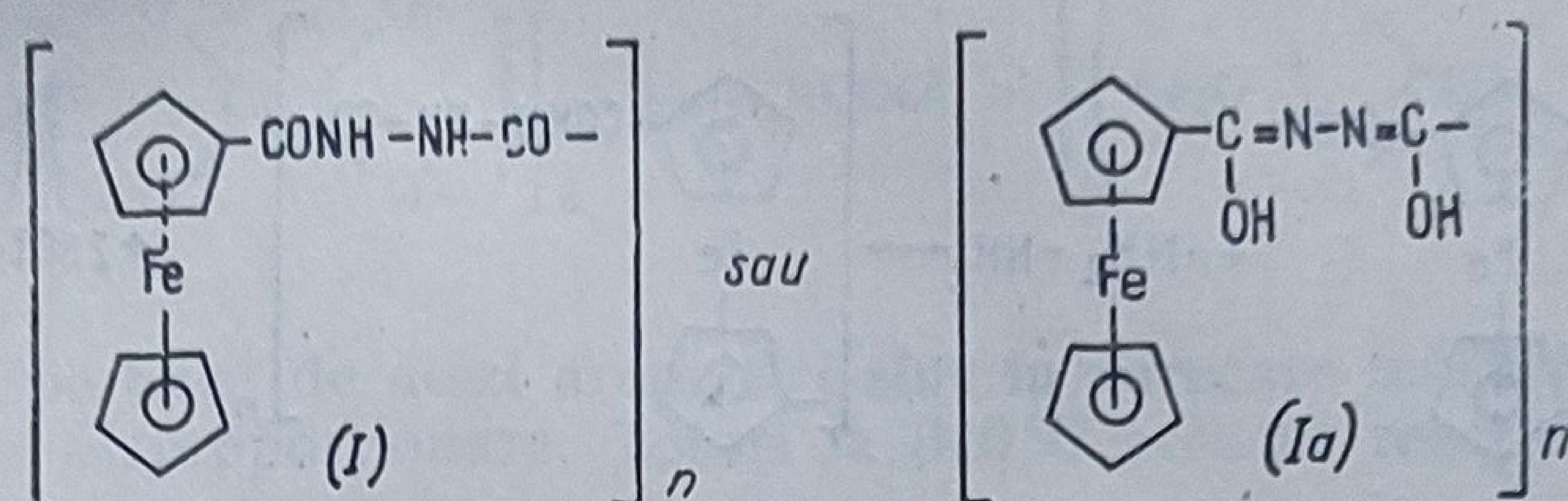
poli(izobutilferocen) *poliferocenilen*

O altă reacție stînd la baza sintezei polimerilor de ferocen este condensarea grupelor funcționale caracteristice. Plecînd de la *ferocencarbinoli* și conducînd condensarea în soluție sau topitură se obțin compuși macromoleculari prin eliminarea hidroxililor. Asemenea monomeri pot fi reprezentați sub forma [388, 389]:

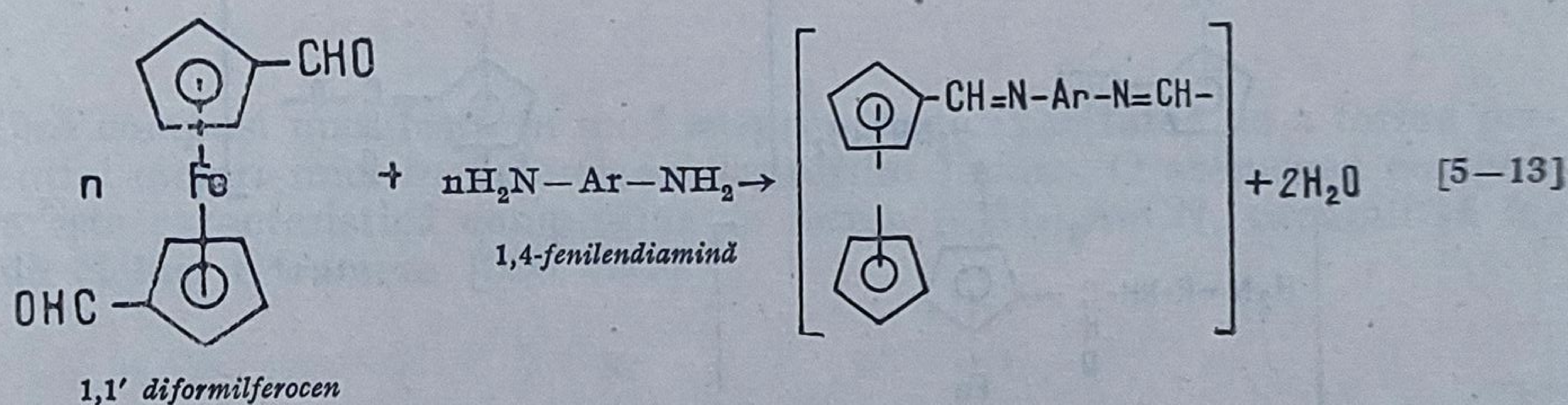


$R = H, CH_3, C_6H_5$.

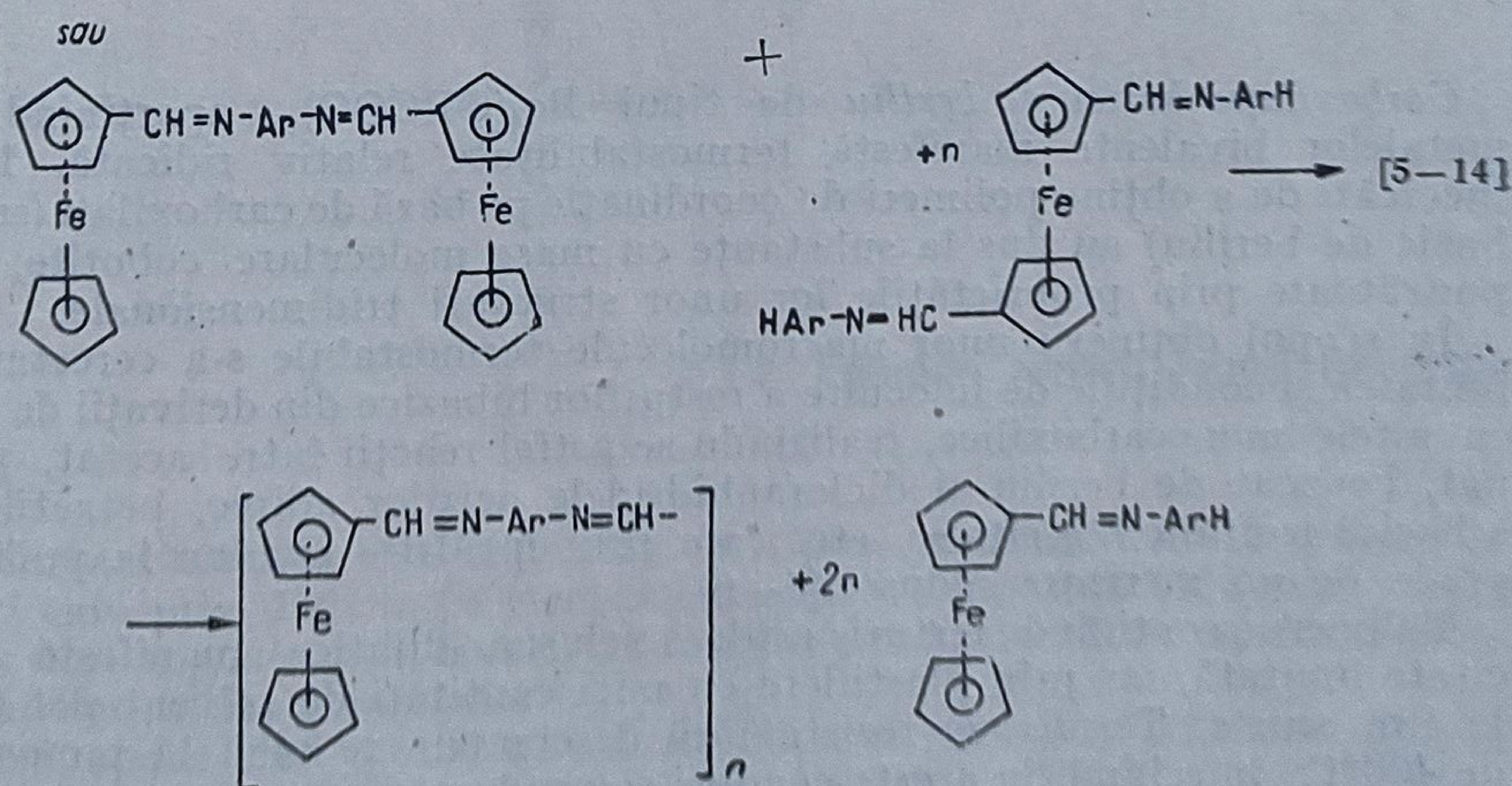
Ulterior, utilizînd acelaşi principiu A. H. F r a s e r şi F. T. W a l l e n b e r g e r sintetizează *carboxihidrazide* de tip I şi I*a* [391—392]:



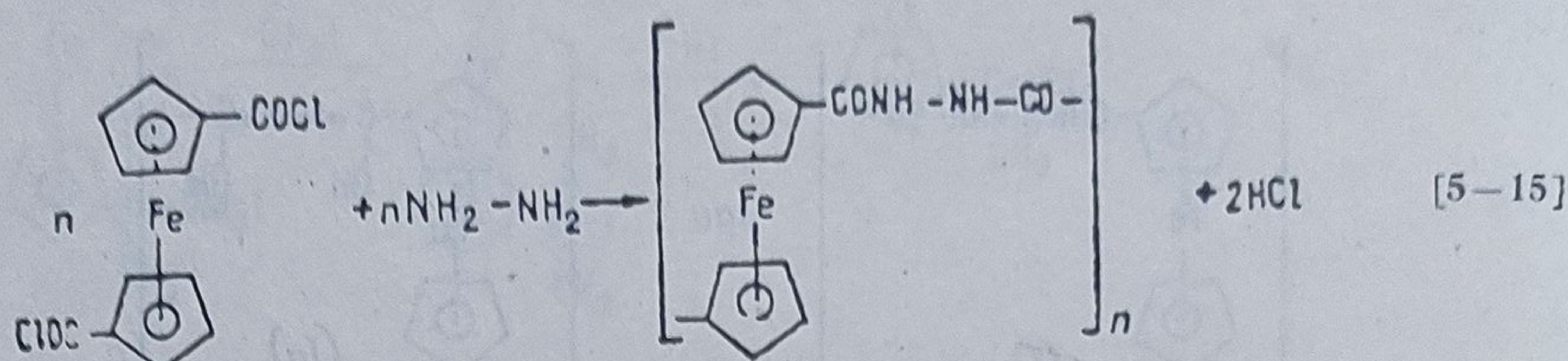
Recent E. W. N e u s e şi c o l a b. obţin, plecînd de la derivaţi de ferocen dotaţi cu grupe funcţionale reactive, *poliazometine* şi *polihidrazide de ferocen* [394, 395]:



sau

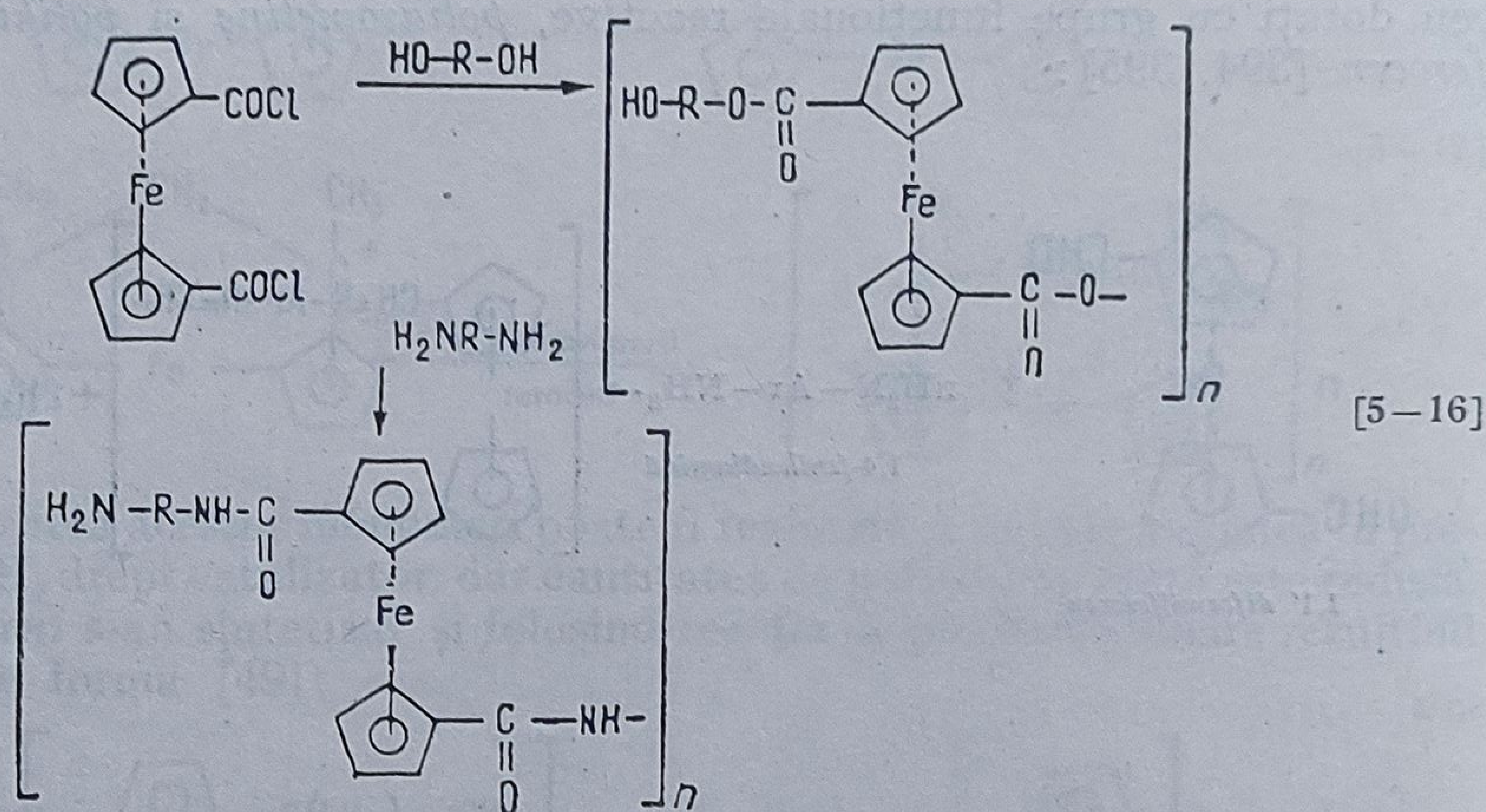


Polimerii astfel obţinuţi au atins mase moleculare de 2 000—3 000. Sinteza polihidrazidelor de ferocen s-a condus stoiechiometric între 11′(diclorcarbonil)ferocen şi hidrazină, în soluţie la 3—5°C.



[5—15]

Notăm în sfîrşit un model de obţinere a poliesterilor şi poliamidelor plecînd de la 11′(diclordicarbonilferocen) [395]:



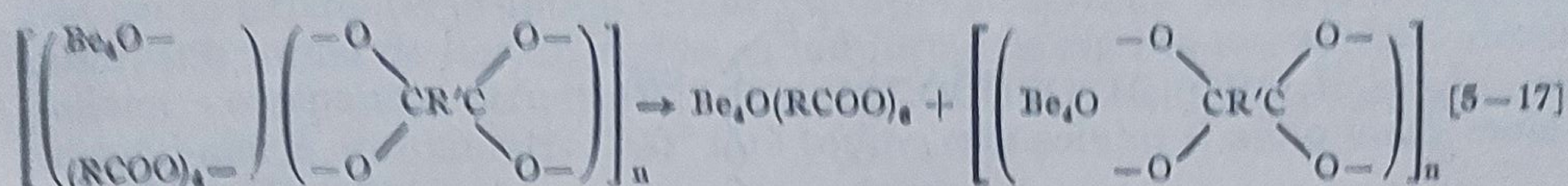
[5—16]

Carboxilaţii bazici de beriliu de tipul $Be_4(ORCOO)_6$, aparţinînd clasei metalelor bivalente manifestă termostabilitate relativ ridicată. Primele încercări de a obţine polimeri de coordinaţie pe bază de carboxilaţi (succinat bazic de beriliu) au dus la substanţe cu mase moleculare coborîte, corespunzătoare prin proprietăţile lor unor structuri tridimensionale.

În scopul obţinerii unor macromolecule termostabile s-a cercetat posibilitatea şi condiţiile de înlocuire a resturilor bibazice din derivaţii de beriliu cu altele monocarboxilice, realizîndu-se astfel reacţii între acetat, propionat, benzoat de beriliu şi dicloranhidridele acizilor adipic, betaetiladipic, sebacic, izoftalic, tereftalic, etc. care prin încălzire conduc la pulberi cu grade de polimerizare reduse (4—6).

Polimerii conţinînd resturi acide exclusiv alifatice manifestă elasticitate limitată, iar prin plastifiere cu mici cantităţi de solvent pot fi traşi în fire scurte. Termic, ei rezistă fără descompunere pînă la temperatura de 400°C; în schimb în aceste condiţii se produce disproporţionarea macro-

moleculelor liniare trecînd în structuri tridimensionale. Această reacţie decurge chiar la temperatura camerei :

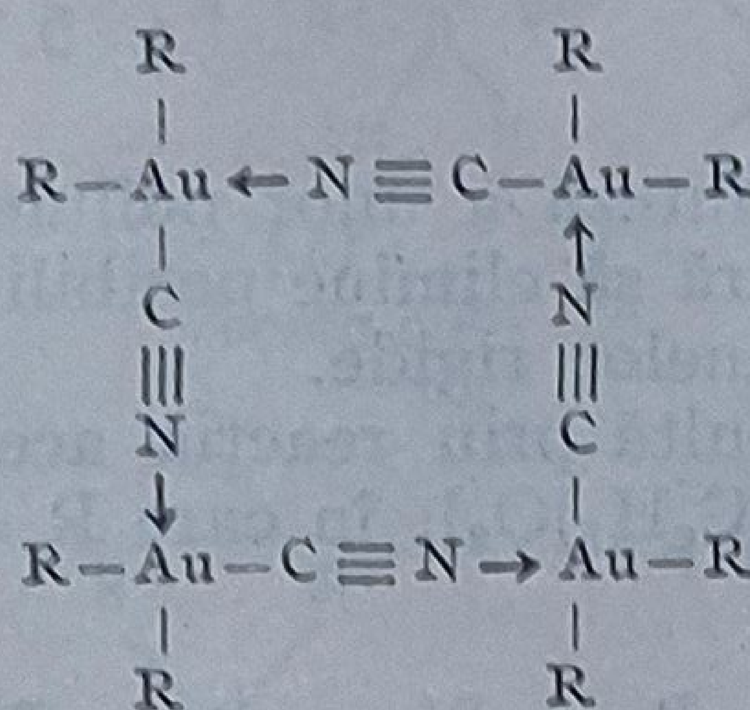


Polimerii pe bază de acizi aromatici sînt în oarecare măsură mai stabili la reacţii de disproporţionare. Totuşi la 340 °C această reacţie decurge relativ uşor.

Policoordinarea în stare topită a *propionatului bazic de beriliu* cu acizii sebacic, adipic, tereftalic generează polimeri tridimensionali insolubili.

5.1.2. Compuşi chelaţi formaţi din cicluri mici

Unii compuşi manifestă în mod surprinzător capacitatea de a forma preferenţial cicluri mici în defavoarea lanţurilor liniare. O asemenea comportare este caracteristică compuşilor de forma $(C_3H_7)_2AuCN$, capabili să închidă cicluri tetramere [396, 397] :

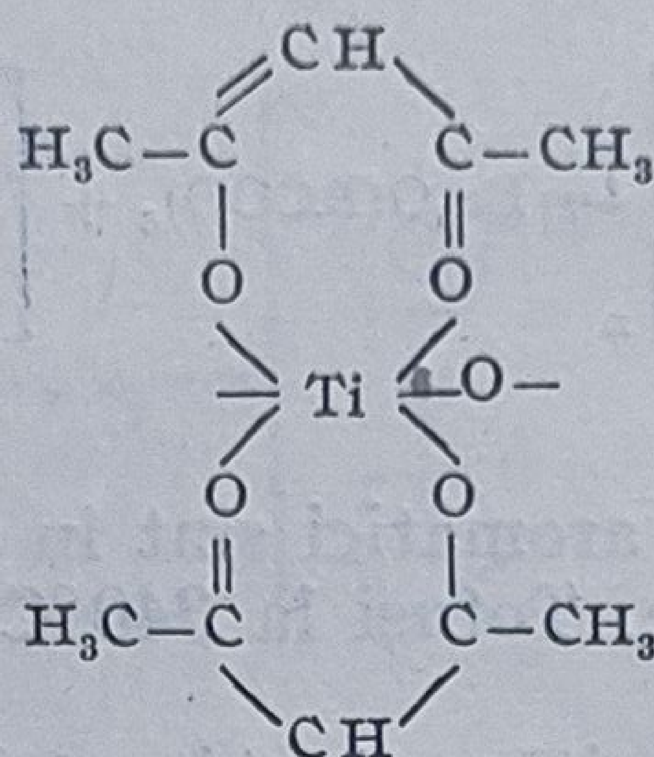


5.1.3. Polimeri simplu legaţi (puntaţi)

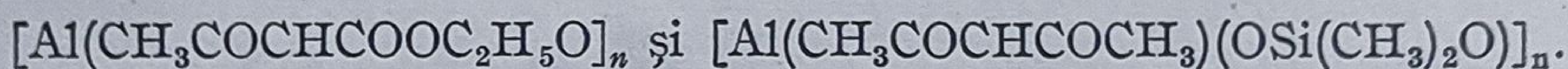
Formarea ciclurilor este asigurată de tipuri caracteristice de grupări şi legături care prin distribuţii electronice specifice imprimă tensionări structurii pe care o generează, favorizînd formarea ciclurilor. Este cazul mai ales al cianurilor, şi ftalocianinelor.'

Alteori apare însă posibilitatea formării structurilor polimere simplu puntate ca în cazul monomerilor chelaţi de titan : $Ti(CH_3COCHCOCH_3)_2$

sau $Ti[(CH_3COCHCOCH_3)_2(OSi(CH_3)_2O)]$, ce conţin de obicei ca liganzi 8 *chinoline* sau *dibenzoilmetan:*



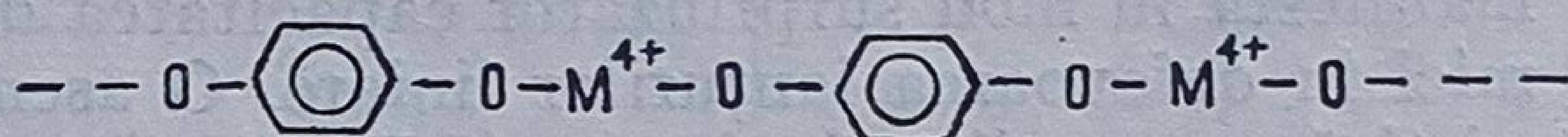
De asemenea compuşi similari pe bază de aluminiu:



$$[Al(CH_3COCHCOOC_2H_5O]_n \text{ şi } [Al(CH_3COCHCOCH_3)(OSi(CH_3)_2O)]_n.$$

Asemenea structuri pot fi liniare sau tridimensionale, după cum aluminiul se manifestă ca metal tetra- sau hexacoordinat.

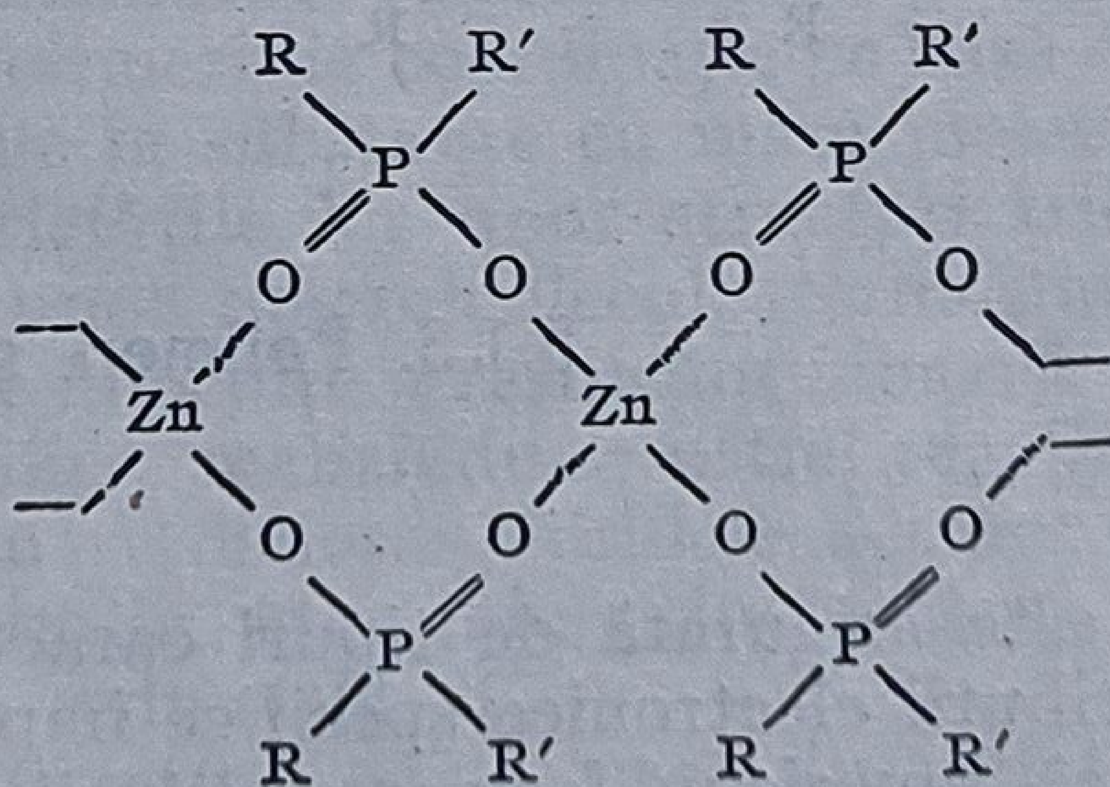
Drept punţi neutre de legătură între ionii metalici au fost propuse resturi de dioxan sau pirazină, obţinîndu-se compuşi de forma:



5.1.4. Polimeri dublu puntaţi

S-au făcut încercări de sinteză a unor polimeri prezentînd punţi duble între ionii metalici, în măsură să elimine posibilităţile de formare a ciclurilor, sau de obţinere a catenelor rigide.

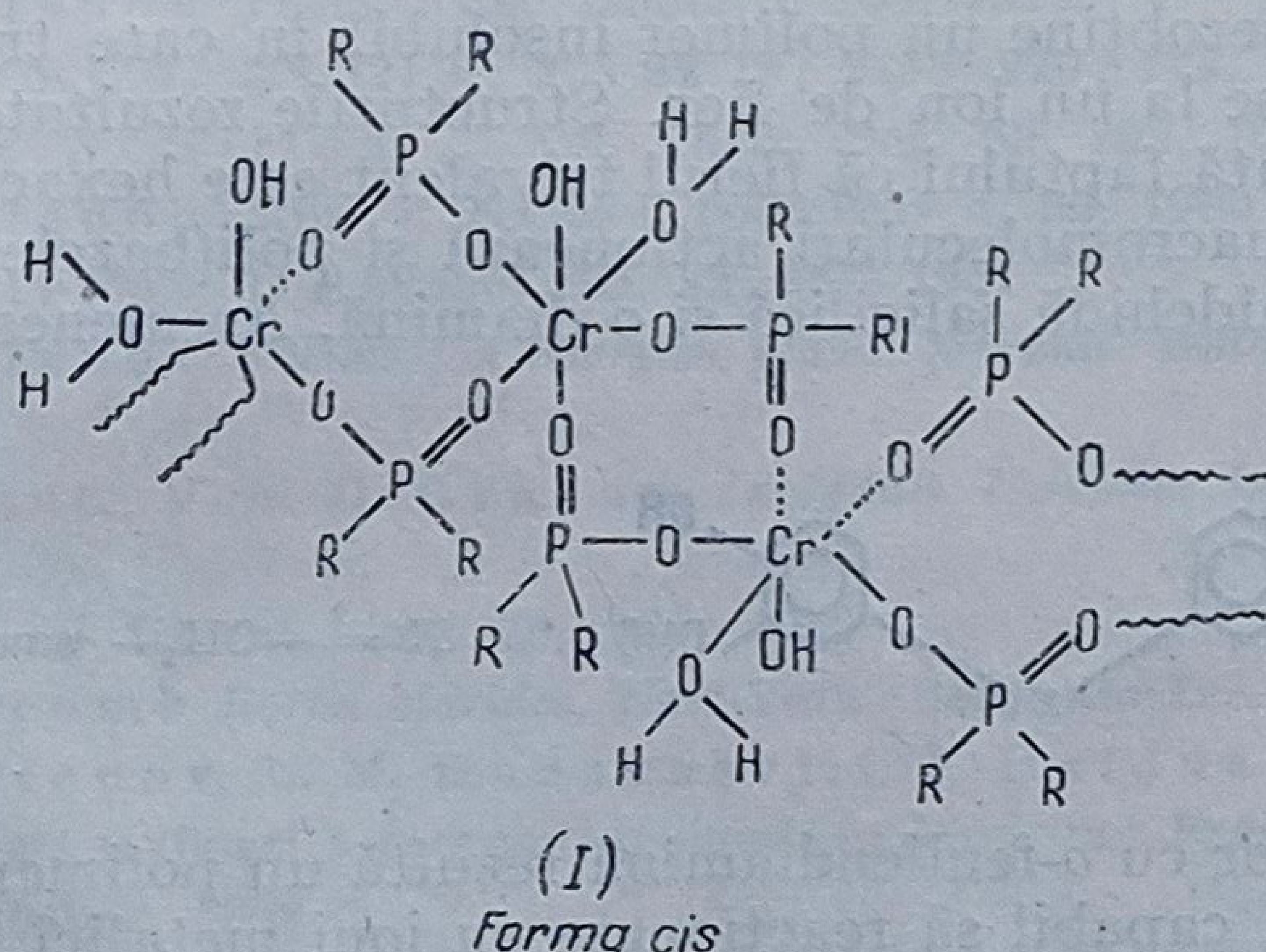
Un astfel de polimer rezultă prin reacţia acetatului de zinc cu acidul metilfosfinic: $[Zn(OP(CH_3)(C_6H_5)O_2]_n$ în care $R = CH_3$; $R' = C_6H_5$, structura corespunzînd formulei:



Interesanţi sînt compuşii de acest tip, caracteristici metalelor hexacoordinate, care prezentînd două poziţii terminale libere sînt înclinate spre forme steroizomere diferite.

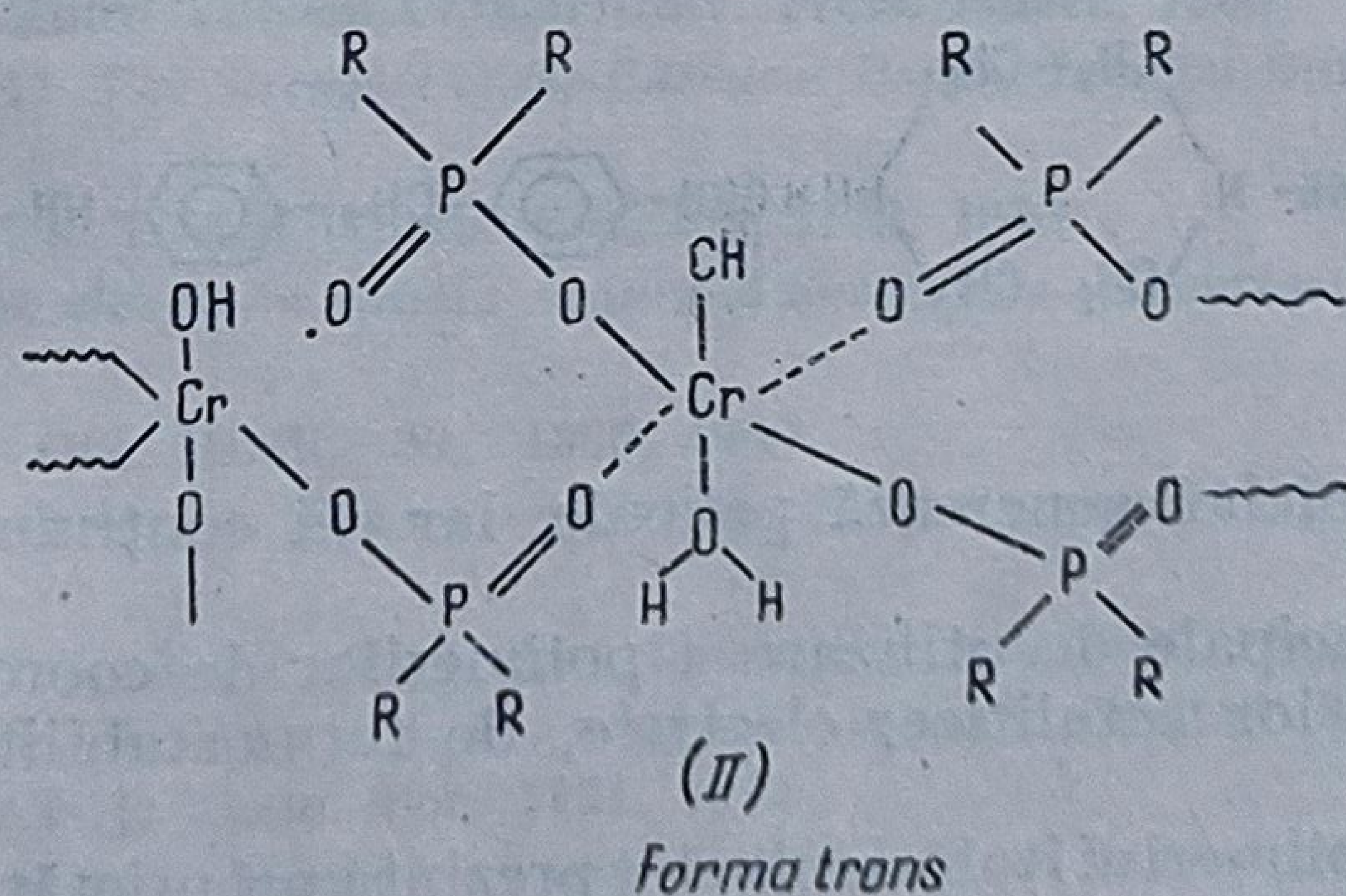
Din această categorie face parte produsul format prin topirea tris(acetilacetonatului) cromului trivalent cu acid difenilfosfinic, în raportul 1 : 2. Din cauza existenței grupului chelat unitățile structurale nu se pot încatena liniar, sub formă de lanțuri rigide, ci iau forme de zig-zag sau spirale. Acest polimer corespunde structurii: $[Cr(CH_3COCHCOCH_3)(OP(C_6H_5)_2O_2]_n$, se descompune la aproximativ 300° fără topire, este solubil și are o masă moleculară de 10 000.

Oxidarea cu aer a *difenilfosfinatului cromului bivalent*, furnizează un alt polimer dublu puntat de forma: $[Cr(H_2O)(OH(OP)(C_6H_5)_2O_2]_n$, similar celui precedent, dar diferind prin aceea că grupul acetilacetonat este înlocuit cu o moleculă de apă și un oxidril. Este de asemenea infuzibil, solubil în cloroform, se plastifiază cu ftalat de bis(2-metoxietil) sau tricrezilfosfat. Masa moleculară depășește 10 000. Spre deosebire însă de cazul anterior, în acest polimer neexistînd o structură tensionată între două grupe vecine sînt posibile configurații *cis*(*I*) și *trans* (*II*) [361]:



(*I*)
Forma cis

sau:



(*II*)
Forma trans

Un caz interesant de polimer cu structură dublă puntată, dovedită prin studii cu raze X este cel al unui compus al manganului

$[Mn(CH_3COOC_2H_5)_2(OPCl_2O)_2]_n$ în care *grupele fosfodiclorate* sînt legate de ionii metalici, iar două molecule de acetat de etil ocupă pozițiile *cis* ale manganului [398].

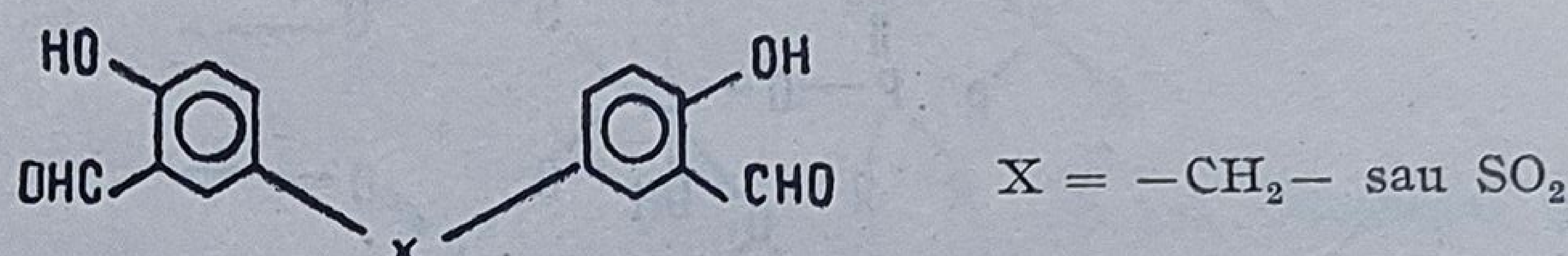
5.1.5. Polimeri chelați cu liganzi macromoleculari

Reacția ionilor metalici cu un ligand macromolecular poate fi utilizată pentru prepararea polimerilor de coordinație.

M. T. Teyssié, într-un studiu referitor la poli(metacriloilcetonă) găsește că aceasta este capabilă să formeze compuși de coordinație cu Ba, Mg, Mn(II), Ni și Cu(II) [400].

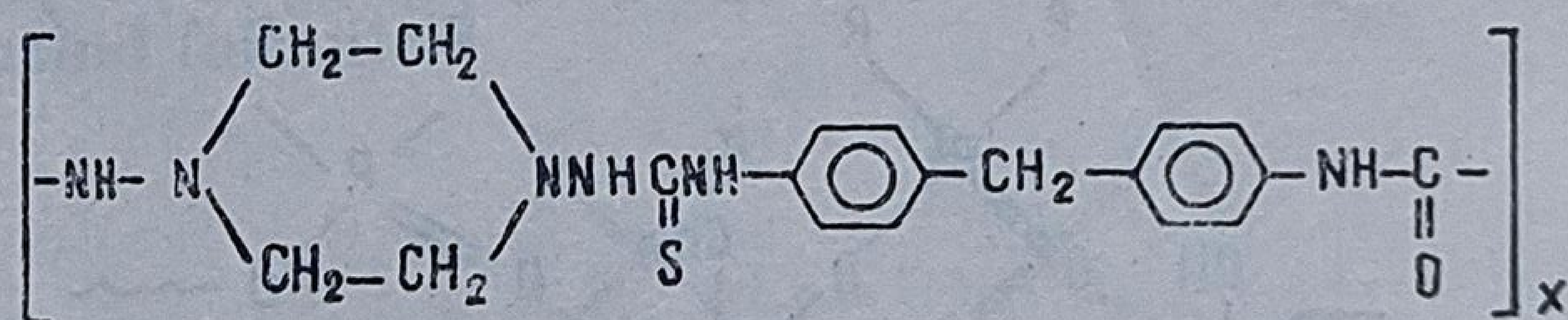
Tratarea poli(metacrilatului de metil) cu hidroxilamină îl transformă în *poli(acid acrilohidroxamic)*. Fracțiunile cu masă moleculară coborîtă ale acestui polimer complexează cu numeroși ioni metalici. Astfel cu ionii fierului trivalent se obține un polimer insolubil în care trei unități macromoleculare se unesc la un ion de fier. Structurile rezultate prezintă caracter reticulat datorită faptului că fierul trivalent este hexacoordinat.

Tot ca liganzi macromoleculari acționează și poli(bazele Schiff) mai ales cele obținute din aldehidă salicilică și o diamină. Asemenea compuși pot fi reprezentați prin:



Încălzind soluția lor cu *o*-fenilendiamină rezultă un polimer Schiff cu masa moleculară 10 000, capabil să reacționeze cu ioni metalici.

Polimeri cu proprietăți deosebit de interesante se consideră cei pe bază de nichel, plumb și cupru, ai derivatului:



Polimerii cu nichel generează pelicule, iar cei conținînd cupru sînt filabili.

Direcțiile principale de utilizare a polimerilor de coordinație se bazează pe proprietățile lor catalitice, electrice, de termostabilitate, schimbătoare de ioni.

Astfel cîțiva polimeri ai ftalocianinelor prezintă proprietăți semiconductoare, cei conținînd grupul ferocen pot acționa ca schimbători de electroni, derivații de cupru și nichel ai ditiooxamidei și *p*-dihidroxibenzochinonei se utilizează ca substanțe polarizante. *Carboxilații molibdenului bivalent, fos-*

finații, sulfonații dublu legați în polimeri de coordinație (polimeri dublu puntați) sînt lubrifianți solizi.

Deși cele mai numeroase eforturi au fost concentrate pentru obținerea polimerilor termostabili, există doar puțini compuși macromoleculari de coordinație utilizați în acest scop.

Bibliografie

[1] K. A. Andrianov Brevet URSS, 55, 899, 1937
[2] K. A. Andrianov J. Org. Himii 8, 1255, 1938
[3] K. A. Andrianov Prom. Org. Himia 6, 203, 1939
[4] ××× Brevet S.U.A. 225 821 8; 225 82 19; 2258, 220; 225, 221/1941
[5] E. Rochow, W. Giliam J. Am. Chem. Soc. 63, 798, 1941
[6] K. A. Andrianov, Him. i. Technol. polimerov 4, 26, 1960
[7] K. A. Andrianov J. Polymer Sci. 52, 257, 1961
[8] K. A. Andrianov *Polimerî s neorgan glavn. țepiami molecul* Moskva, Izd. A.N. S.S.S.R. 1962
[9] G. F. A. Stone, V. A. G. Graham *Inorganic Polymers* London Academic Press, 1962
[10] Ia. K. Sîrkin Uspehi himii 28, 903, 1959
[11] W. N. Lipscomb *Boron hidrides*. New-York, Benjamin Inc. 1963
[12] K. A. Andrianov, L. M. Hananașvili, I. Haiduc O sposobnosti elementov obrazovîvati polimerî s neorgan. țepiami molecul în: *Progress polim. himii* 1968 izd. Nauka Moskva, 1969
[13] D. L. Venezky Encycl. Polymer Sci. Technol. 7, 664, 1967
[14] L. Pauling *The Nature of the Chemical Bond and the structure of Molecules and Crystals*. New-York, Third Edition Cornell Univ. Press. Ithaca, 1960
[15] T. L. Cottrell *The Strenghts of the Chemical Bonds*. London Butherworth Sci. Publ. 1958
[16] M. L. Huggins J. Am. Chem. Soc. 75, 4123, 1953
[17] I. Haiduc *Introducere în chimia ciclurilor anorganice*. București Ed. Acad. R.P.R. 1960
[18] I. Haiduc J. Org. Himii, 30, 1395, 1960
[19] K. A. Andrianov, I. Haiduc, L. M. Hananașvili Uspehi Himii 32, 539, 1963
[20] H. S. Bauer, J. Beach J. Am. Chem. Soc. 63, 1394, 1940
[21] H. Steinfink, B. Post, J. Fankuchem Acta Crystall. 8, 420, 1955
[22] P. J. Weatley J. Chem. Soc. 1721, 1962
[23] R. Hazekamp, T. Migchelsen, A. Vis Acta Crystall. 14, 548, 1961
[24] M. W. Dongill J. Chem. Soc. 5471, 1961
[25] P. J. Weatley J. Chem. Soc. 300, 1962
[26] F. S. Kipping J. Chem. Soc. 101, 2106, 1912

[27] C. Eaborn *Organosilicone Compounds*. Buterworths Sci. Publ. London 1960
[28] K. S. Dhor, I. Doron J. Am. Chem. Soc. 80, 753, 1958
[29] W. Methsics, H. Zeiss J. Am. Chem. Soc. 82, 3324, 1960
[30] A. E. Flood J. Am. Chem. Soc. 54, 1663, 1932
[31] A. J. Brydson Plastics 22, 384, 1957
[32] K. Jones, P. M. Lapert Proc. Chem. Soc. 358, 1962
[33] W. E. Abel, G. Willey Proc. Chem. Soc. 308, 1962
[34] K. A. Andrianov, V. S. Picihadze Vysokomol. Soedin 4, 839, 1962
[35] V. Korşak, S. E. Krongauz Vysokomol. Soedin 1, 1764, 1959
[36] W. E. Abel, G. Willey Proc. Chem. Soc. 310, 1962
[37] L. E. Gefter *Fosfoorg. Monomeri i polimeri* Moskva 1960
[38] N. I. Jmerova, V. A. Kirsanov J. Org. himii 30, 3044, 1960
[39] C. A. Chapman, S. W. Holmes, L. N. Poddak, T. H. Searle J. Chem. Soc. 1825, 1961
[40] J. Grunze, K. Dostol, E. Thilo Z. anorg. allg. Chem. 221, 302, 1959
[41] T. W. Reichle Tetrahedron Letters 2, 51, 1962
[42] F. F. Blicke, D. F. Smith J. Am. Chem. Soc. 51, 3480, 1929
[43] F. F. Blicke, D. F. Smith J. Am. Chem. Soc. 51, 2946, 1930
[44] R. Westrick, C. H. Mac Gillany Rec. Trav. chim. Pays Bas 60, 794, 1941
[45] K. A. Andrianov, J. Ia. Rumba Vysokomol Soedin 4, 1060, 1962
[46] E. Hornbaker, F. Conrad J. Org. Chem. 24, 1958, 1959
[47] E. R. Bartolomew, G. R. Eykamp, W. E. Gibbs Rubber Chim. Technol. 32, 1623, 1959
[48] F. Henglein, R. Lang, L. Schmaek Makromol. Chem. 22, 103, 1957
[49] V. V. Korşak *Uspehi v oblasti sinteza elemento-org. polimerov*. Izd. Nauka, Moskva 1966
[50] M. I. Kabacinik, E. N. Tvetkov J. Org. Himii 31, 684, 1961
[51] H. Brown J. Polymer Sci. 44, 9, 1960
[52] V. A. Karghin, V. A. Kabanov, V. P. Zubov, I. M. Papisov, G. I. Kurocikina D.A.N. S.S.S.R. 140, 122, 1961
[53] S. H. Dandegaouker, W. Gerrard, M. F. Lappert J. Chem. Soc. 2076, 1959
[54] J. M. Davidson, C. M. Frenck Brit. Pat. 898. 740, 1962, citat în [56]
[55] W. Gerrard Trans. J. Plastics Inst. 35, 117, 509, 1967
[56] V. V. Korşak, S. V. Vinogradova, A. S. Lebedeva, L. M. Gilman Vysokomol. Soedin. 10, A, 6, 1389, 1968
[57] K. A. Andrianov, G. A. Kurakov, L. M. Hananaşvili, T. A. Lomonosova J. Org. Himii 33, 1294, 1963
[58] K. A. Andrianov, G. V. Kotrelev Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R. seria Khimic. 472, 1966
[59] L. N. Jinkina, V. V. Severnîi, T. F. Altuhova Plast. Massy 1, 26, 1969
[60] A. G. Dynamit-Nobel Meth. Pat. Appl. 6, 513, 376/1966; 670637/1966 Belg. citat în [56]
[61] W. Gerrard, M. Goldstein, C. H. Marsh, J. Appl. Chem. 13, 239, 1963 E. F. Mooney
[62] A. N. Nesmeianov *Periodiceskaia sistema elementov D.I. Mendeleeva i org. himia* Moskva Izd. A.N. SSSR 1959
[63]. V. V. Korşak J. VHO im Mendeleeva, 7. 122, 1962

[64] J. Bonnot Rev. Inst. trans. Pétrole 18, N1, 83, N.2, 284, 1963
[65] A. A. Berlin, N. G. Matveeva Uspehikhimii 29, 277, 1960
[66] V. V. Rode, E. G. Ruhadze, A. P. Terentiev Uspehi himii 32, 1488, 1963
[67] I. Haiduc Uspehi himii 30, 1124, 1961
[68] V. V. Korşak, E. S. Krongauz, A. M. Sladkov, V. E. Seina, L. L. Luneva Vysckomol. Soedin 1, 1764, 1959
[69] R. G. Charles J. Polymer Sci. A1, 267, 1963
[70] J. P. Wilkins, E. I. Wittbecker Pat. American 2659711 c.a. 48, 11109
[71] V. V. Korşak, E. S. Krongauz, V. E. Seina Vysokomol Soedin, 2, 662, 1960
[72] M. E. B. Jones, M. F. Lynch, D. A. Tornton, R. F. Webb Makromol. Chem. 50, 232, 1961
[73] V. V. Korşak, S. V. Vinogradova, V. A. Artemova, T. M. Babcinster, S. A. Pavlova Vysokomol. Soedin 3,1116, 1961
[74] V. V. Korşak, E .S. Krongauz, V. E. Seina Vysokomol. Soedin 3, 1456, 1961
[75] A. P. Terentiev, E. G. Ruhadze, V. V. Rode, Vysokomol. Soedin 4, 821, 1962
[76] V. V. Korşak, E. S. Krongauz, P. N. Gribkova, V. A. Vasnev Vysokomol. Soedin. 3, 1203, 1961
[77] V. V. Korşak, S. V. Vinogradova, D. T. Morozova Vysokomol. Soedin 3, 1500, 1961
[78] V. V. Korşak, S. V. Rogojin, V. I. Volkov Vysokomol. Soedin 4, 20, 1962
[79] V. V. Korşak, A. A. Slinkin, S. V. Vinogradova, T. M. Babcintser Vysokomol. Soedin 3, 1624, 1961
[80] V. V. Korşak, S. V. Vinogradova, V. S. Artemova Vysokomol. Soedin 4, 492, 1962
[81] V. V. Korşak, S. V. Rogojin, M. G. Vinogradov, Izv. A.N. SSSR, OHN, 1473, 1962
[82] A. A. Berlin, L. G. E. Cerkaşina, E. I. Balabanov Vysokomol. Soedin 4, 376, 1962
[83] M. J. S. Dewar, A. M. Tabati J. Am. Chem. Soc. 85, 1874, 1963
[84] S. Konda, I. Saito Bull. Soc. Japan, 30, 192, 1958
[85] E. Berg, A. Alam Anal. Chim. Acta. 28, 126, 1963
[86] A. A. Berlin, M. G. Matveeva, A. I. Serle Izv. A.N. SSSR OHN, 2261, 1959
[87] A. A. Berlin, M. G. Matveeva, A. I. Serle Vysokomol. Soedin. 4, 860, 1962
[88] V. N. Odnoralova, G. I. Kudreavţev Vysokomol. Soedin. 4, 1314, 1962
[89] B. P. Block, S. H. Rose, C. W. Schaumann, E. S. Roth, J. Simkin J. Am. Chem. Soc. 84, 3200, 1962
[90] * * * Chem. eng. News 40 N 31, 52, 1962
[91] N. A. Gluhov, M. M. Koton, Iu. V. Mitin Vysokomol. Soedin. 2, 791, 1960
[92] A. P. Terentiev, E. G. Ruhadze, V. V. Rode, G. V. Popova Vysokomol. Soedin 4, 566, 1962.
[93] A. P. Terentiev, V. V. Rode, E. G. Ruhadze Vysokomol. Soedin. 4, 91, 1962
[94] K. Martin J. Am. Chem. Soc. 80, 233, 1958
[95] C. S. Marvel, I. H. Rassweiler J. Am. Chem. Soc. 80, 1197, 1958
[96] C. S. Marvel, M. M. Martin J. Am. Chem. Soc. 80, 6600, 1958

[97] V. V. Korşak, S. V. Vinogradova D.A.N. SSSR, 138, 1353, 1961
[98] R. W. Kluiber, J. W. Lewis J. Am. Chem. Soc. 82, 5777, 1960
[99] V. V. Korşak, S. V. Vinogradova, M. G. Vinogradov Vysokomol. Soedin. 5, 1771, 1963; 6, 729, 1964
[100] L. E. Mattison, M. S. Philipps, L. Alfred, J. Kazan J. Polymer Sci. 54, 117, 1961
[101] V. V. Korşak, A. M. Sladkov, L. K. Luneva, I. A. Bulgakova Vysokomol. Soedin, 5, 1288, 1963
[102] V. V. Korşak, K. K. Mozgova Uspehi. Himii 28, 788, 1959
[103] B. P. Block, J. Simkin, L. R. Ocone J. Am. Chem. Soc. 84, 1749, 1962
[104] A. J. Saracenko, B. P. Block J. Am. Chem. Soc. 85, 2018, 1963
[105] H. E. Podall, T. H. Lapalucci J. Polymer Sci. B 1, 457, 1963
[106] A. P. Terentiev, V. V. Rode, E. G. Ruhadze Vysokomol. Soedin. 4, 91, 1962
[107] A. P. Terentiev, V. V. Rode, E. G. Ruhadze Vysokomol. Soedin. 2, 1557, 1960
[108] V. V. Korşak, S. L. Sosin, V. P. Alekseeva D.A.N. SSSR, 132, 360, 1960
[109] V. V. Korşak, S. V. Vinogradova, V. A. Artemova, T. M. Babcintser, S. A. Pavlova Vysokomol. Soedin. 3, 1117, 1960
[110] V. V. Korşak, E. S. Krongaus, P. N. Gribkova Izv. Akad. Nauk OHN., 1638, 1962
[111] S. L. Sosin, V. V. Korşak, V. V. Rode, V. P. Alekseeva, T. N. Balînova Vysokomol. Soedin. 10, A, 1, 127, 1968
[112] S. L. Sosin, V. V. Korşak, V. P. Alekseeva Vysokomol. Soedin. 6, 745, 1964
[113] V. P. Alekseeva, V. V. Korşak, S. L. Sosin Vysokomol. Soedin. 10 A, 1, 90, 1969
[114] N. S. Veazankin, G. S. Kalinina, O. A. Kruglaia, G. A. Razuvaev J. Obsc. Himii 38 (c) 4, 906, 1968
[115] K. A. Andrianov, S. C. Iakuşkina, N. N. Terentieva Vysokomol. Soedin. 10 A, 8, 1721, 1968
[116] D. W. Aubrey, M. F. Lappert J. Chem. Soc. 2927, 1959; Proc. Chem. Soc. 59, 1959
[117] W. Gerrard, H. R. Hudson, E. F. Mooney J. Chem. Soc. 113, 1962
[118] W. Gerrard, E. F. Mooney, D. E. Platt J. Appl. Chem. 13, 127, 1963
[119] R. W. Kluiber, J. W. Lewis J. A.m. Chem. Soc. 82, 5777, 1960
[120] Y. Minoura, K. Shiina, H. Harada J. Polymer Sci. 18, 543, 1955
[121] G. Greber, T. Joachim Angew. Makromol. Chem. 2,133, 1968
[122] D. Seyferth *Metaloorg. Soedin. s vinilnoi grupoi* Izd. Mir Moskva 1964
[123] J. W. Lenarz, H. R. Snyder J. Am. Chem. Soc. 82, 2169, 1960
[124] D. L. Bailey, W. T. Black, M. L. Dunhan Pat. Anglia, 819245, 1959 c.a. 54, 12638, 1960
[125] J. W. Curry J. Am. Chem. Soc. 78, 1686, 1956
[126] J. W. Curry J. Org. Chem. 26, 1308, 1961
[127] S. H. Wagner Pat. SUA, 2632013, 1953, c.a. 48, 2760, 1954
[128] ××× Pat. Franța 1437798, 1967, c.a. 66, 19033, 1967
[129] M. Kanazashi Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 44, 1955
[130] K. Kojima Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 663, 1958

[131] V. V. Korşak, A. M. Poliakova, M. V. Vlodin, V. F. Mironov, A. D. Petrov DAN, SSSR, 128, 960, 1959
[132] A. D. Petrov, M. V. Vlodin Izv. Akad. Nauk. SSSR OHN, 939, 1959
[133] A. M. Poliakov, M. A. Ciumaevski D.A.N. SSSR 130, 1037, 1960
[134] D. D. Smith Pat. SUA 2. 884. 433, 2. 884. 434, 1959 c.a. 53, 16586, 1959
[135] T. Tsuruta, S. Inoul, H. Komura Makromol. Chem. 112, 58, 1968
[136] E. F. Grecikin, A. V. Kalahina Pat. URSS 176417, 1967
[137] S. Fujii, H. Iamakita, T. Matsuda Radiat. Res. 33, 2, 238, 1968
[138] L. Tsuda, S. Kobayashi, T. Otsu J. Makromol. Sci. Chem. 1, 6, 1025, 1968 c.a. 68; 115018, 1968
[139] F. S. Arimoto, A. C. Haven J. Am. Chem. Soc. 77, 6295, 1955
[140] V. H. Chen, M. Fernandez, — Refajo, H. G. Cassidi J. Polymer Sci. 40, 433, 1959
[141] M. G. Baldwin, K. E. Johnson J. Polymer Sci. A 1, 2091, 1967
[142] W. P. Fitzgerald, Jr. Dissert. Abstr. 24, 2687, 1964
[143] T. P. Visiakova Uspehi Himii 12, 2137, 1967
[144] R. Waack, M. A. Doran Chem. Ind. 1165, 1961
[145] N. S. Nametkin, A. V. Popciev, S. Durgarian J. Polymer Sci. C. Polymer Symposia, 4, 1053, 1963
[146] M. R. Stober, K. W. Michael, J. L. Speier J. Org. Chem. 32, 2740, 1967
[147] I. Yoshio J. Polymer Sci. A 1, 6, 1643, 1968
[148] N. S. Nametkin, C. G. Durgarian, G. Filipova D.A.N., SSSR, 177, 14, 853, 1967
[149] N. A. Plate, V. V. Maltsev, S. L. Davidova, V. A. Karghin Vysokomol. Soedin. 8, 11, 1890, 1966
[150] V. V. Korşak, A. D. Petrov, V. F. Mironov, A. M. Poliakova Izv. AN. SSSR OHN, 178, 1959
[151] Bordon Co Pat. SUA 3356616, 1967; Organometal Comp. 12, 806, 1968
[152] A. M. Shur, A. P. Donya Vysokomol. Soedin. B, 10, 3, 198, 1968
[153] T. A. Alekseeva Vysokomol. Soedin. B, 10, 3, 226, 1968
[154] D. I. Ageev, A. I. Ezrielev, E. S. Roskin Vysokomol. Soedin. A, 11, 2460, 1968
[155] V. A. Karghin, M. E. Bogdanov, E. P. Serneva Vysokomol. Soedin. A, 10, 2, 429, 1968
[156] T. Asahara, N. Yoda Kogyo Kagaku Zasshi 70, 11, 1974, 1967, c.a. 68, 115005, 1968
[157] S. Fuji Rad. Res. 33, 2, 249, 1968
[158] T. Skwarski, T. Wodka Zesz. Nauk. Polytechn. Lodz, Wlok, 16, 55, 1967; c.a. 68, 115037, 1968
[159] V. I. Kodalov Tr. Inst. Khim. AN SSSR Ural 13, 85, 1966 c.a. 68, 87638, 1968
[160] I. A. Krivoseva, A. I. Razumov, B. Y. Teitel-Baum, T. A. Iagfarova Vysokomol. Soedin. 8, 11, 1960, 1966
[161] K. A. Andrianov, A. S. Koltkova, L. M. Hananaşvili J. Obsc. Himii XXXVIII (c), 1, 175, 1968
[162] N. A. Plate, V. V. Maltsev, S. L. Davidova, V. A. Karghin Vysokomol. Soedin. 8, 11, 1890, 1966

[163] V. V. Korşak, A. M. Sladkov, L. K. Luneva Izv. Akad. Nauk. SSSR OHN 2251, 1962
[164] V. V. Korşak, A. M. Poleakova, V. F. Mironov, A. D. Petrov, E. S. Tambovţeva Izv. Akad. Nauk. SSSR OHN 1116, 1959
[165] A. M. Poleakova, V. V. Korşak, M. D. Sucikova, V. M. Vlodin, N. A. Ciumaevski Vysokomol. Soedin. 2, 1360, 1960
[166] V. V. Korşak, A. M. Poleakova, V. M. Vlodin, V. F. Mironov, A. D. Petrov DAN SSSR 128, 1960, 1959
[167] N. P. Grecikin DAN SSSR 133, 592, 1960
[168] N. A. Adrova, M. M. Koton, V. A. Klages Vysokomol. Soedin. 3, 1041,1961
[169] J. G. Noltes, G. J. Kerk Rec. trav. chim. Pays-Bas 80, 623, 1961
[170] V. V. Korşak, V. A. Zameatina, N. I. Bekasova, Ma-Jui-Jan Vysokomol. Soedin. 2, 1287, 1960
[171] L. K. Luneva, A. M. Sladkov, V. V. Korşak Izv. Akad. Nauk. SH, 1, 170, 1968
[172] A. A. Morton, L. D. Taylor J. Org. Chem. 24, 1167, 1959
[173] B. Houvel Compt. Rend. 248, 800, 1959; 250, 2209, 1960
[174] R. N. Smirnov D. A. N. SSSR 119, 508, 1958
[175] V. P. Gruşkova, E. D. Delinskaia, K. A. Koceşkov D. A. N. SSSR, 129, 109, 1959
[176] A. Zihlka, A. Eistadt, A. Ottolenghi Bull. Council. Izrael ALL 5, 159, 1962
[177] H. Grohn, R. Paudert J. Prakt. Chem. 11, 64, 1960
[178] V. V. Korşak, K. K. Mozgova, T. M. Babcintser Vysokomol. Soedin. 5, 1451, 1963
[179] A. I. Restano, N. N. Reed J. Polymer Sci. 36, 499, 1959
[180] W. W. Spindler, R. L. Vale Makromol. Chem. 30, 85, 1959; 44, 269, 1961
[181] W. Gerrard *The experimental Approach to the preparation of applicable borazole polymers* în: *High-temperature Resistance and thermal degradation of polymers*. Monograph 13 Soc. of Chem. Ind. London, 1961, 328
[182] F. A. Henglein, R. Lang, K. Scheinost Makromol. Chem. 15, 177, 1955
[183] W. Gerrard Chem. Products 20, 489, 1957
[184] W. Gerrard, E. Mooney Chem. Ind. 227, 1958
[185] V. V. Korşak, V. A. Zameatina, N. I. Bekasova, R. M. Ohanezian, A. I. Solomatina Izv. Akad. Nauk. SSSR SH 1496, 1963
[186] G. E. Irish, M. S. Baylerian Pat. SUA 2. 996451, 1961
[187] W. R. Bamford, S. Fordham *High temperature Resistance and thermal degradation of Polymers* Symp. Sept. London, 1960, 127
[188] W. R. Bamford, S. Fordham Soc. Chem. Ind. (London) Monograph 13, 320, 1961
[189] C. S. Marvel, C. E. Dennon J. Am. Chem. Soc. 60, 1048, 1938
[190] S. N. Uşakov, P. Tudoriu D.A.N. SSSR, 153, 366, 1963
[191] M. E. D. Hillman J. Am. Chem. Soc. 85, 982, 1963
[192] J. Cazes Compt. Rend. 247, 2019, 1958
[193] A. E. Hoffmann, W. M. Thomas J. Am. Chem. Soc. 81, 580, 1959
[194] W. Lenarz, H. Snyder J. Am. Chem. Soc. 82, 2169, 1960

[195] J. Pellon, H. L. H. Schwind, M. J. Guinard, W. Thomas J. Polymer Sci. 55, 161, 1961
[196] F. Balacco Pat. Ital. 474. 135, 1952
[197] D. Aubrey, M. F. Lappert Proc. Chem. Soc. 148, 1960
[198] O. C. Musgrave Chem. Ind. 1152, 1957
[199] V. V. Korşak, Ma-Jui-Jan, V. A. Zameatina Vysokomol. Soedin. 4, 192, 1962
[200] W. Gerrard, P. F. Griffey J. Chem. Soc. 3170, 1960
[201] W. Gerrard, E. F. Mooney, R. A. Rathenburg J. Appl. Chem. 12, 373, 1962
[202] K. A. Andrianov, A. A. Jdanov D.A.N. SSSR, 138, 361, 1961
[203] M. Wick Kunststoffe 50, 433, 1960
[204] ××× Pat. R.F.G. 1097134, 1961
[205] K. A. Andrianov DAN. SSSR, 151, 1093, 1963
[206] R. L. Vale J. Chem. Soc. 2252, 1960
[207] K. A. Andrianov, V. S. Tihonov, L. H. Hananaşvili, Han-En-Tse, Han-Iu-Iu Plast. Massy 12, 25, 1962
[208] K. A. Andrianov, L. M. Hananşvili, V. S. Tihonov Plast. Massy 1, 21, 1963
[209] H. C. Brown Hydroboration, W. A. Benjamin INC New-York, 1962, 4 citat în (49)
[210] B. M. Mihailov, V. F. Pozdreev Izv. Akad. Nauk. SSSR, OHN 1475, 1962
[211] A. M. Nesmeianov, R. A. Sokolnik *Metodî elementoorg. Himii, bor, aliuminii, galii, indii, tallii* Moskva, Izd. Nauka, 1964, 6
[212] A. W. Langengayer, P. C. Moews Jr., R. F. Porter J. Am. Chem. Soc. 83, 1337, 1961
[213] J. Economy, R. Anderson Inorg. Chem. 5, 989, 1966
[214] H. R. Anderson Jr. Patent SUA, 2871216, 1959
[215] V. A. Zameatina, N. I. Bekasova, L. G. Komarova Int. Congres IUPAC Moskva 1965, D 11, 56
[216] R. H. Tolmiskoetler, R. Didcenko Pat. SUA 3. 236819, 1966
[217] V. V. Korşak, N. A. Zameatina, N. I. Bekasova Izv. Akad. Nauk. SSSR, SH 1648, 1963
[218] J. E. Mulvaney, J. J. Blomfield, C. S. Marvel J. Polymer Sci. 62, 59, 1962
[219] V. V. Korşak, T. M. Frunze, A. A. Izîneev, V. V. Kuraşev Vysokomol-Soedin. 7, 285, 1965
[220] V. V. Korşak, N. I. Bekasova, V. A. Zameatina, G. I. Aristarhova Vysokomol. Soedin. 3, 521, 1961
[221] ××× Pat. SUA 2945841, 1960; Pat. francez, 129, 905, 1962
[222] A. Levy, J. E. Williamson, L. W. Steiger J. Inorg. Nucl. Chem. 17, 26, 1961
[223] T. Wartik, R. M. Rosemberg J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 388, 1957
[224] E. C. Evers, W. O. Freitag, W. A. Kriner, A. G. MacDiarmid, S. Sujishi J. Inorg. Nucl. Chem. 13, 239, 1959

[225] ××× Pat. SUA 2941008, 1960, c.a. 20878, 1960 Pat. SUA 2944085, 1960, c.a. 54, 24, 400, 1960
[226] R. Adams Inorg. Chem. 2, 1087, 1963
[227] J. Green, N. Mayes, M. S. Cohen J. Polymer Sci. 2, 3113, 1964
[228] A. F. Jigaci, M. V. Sobolevski, I. G. Sarişvili, B. A. Akimov Plast. Massî 5, 20, 1965
[229] J. Green, N. Mayes, A. P. Kotloby, M. S. Cohen J. Polymer Sci. Pt. A, 2, 3135, 1964
[230] J. Green, M. M. Fein, N. Mayes, G. Donovan, M. Israel, M. S. Cohen J. Polymer Sci. Pt. P2, 987, 1964
[231] B. A. Akimov, N. I. Bekasova, A. F. Jigaci, V. A. Zameatina, V. V. Korşak, I. G. Sarişvili, M. V. Sobolevski Plast. Massî 11, 168, 1965
[232] R. P. Alexander, H. S. Schroeder Angew. Chem. 76, 278, 1964
[233] S. Papetti, B. Schaeffen, H.I.Froscianier, T. L. Heying, I. R. Reiner Inorg. chem. 3, 1444, 1964
[234] R. P. Alexander, H. S. Schroeder Inorg. Chem. 5, 1460, 1960
[235] Z. M. Frolova, I. G. Sarişvili, L. A. Cisteakova, A. F. Jigaci, M. V. Sobolevski Plast. Massî 2, 44, 1967
[236] M. V. Sobolevski, A. F. Jigaci, I. G. Sarişvili, K. P. Grinevici, S. S. Beiul Plast. Massî 4, 19, 1966
[237] M. V. Sobolevski, A. F. Jigaci, I. G. Sarişvili, K. P. Grinevici, V. N. Sireatskaia, E. M. Kozîreva Plast. Massî 1, 21, 1966
[238] D. Graftein, J. Dvorak Inorg. Chem. 2, 1128, 1963
[239] S. Bresadola, F. Rossetto, G. Togliavini Chem. Comm. 623, 1966
[240] Farbwerke Hoechst A. G. vorm Meister Lucins & Bruming Pat. englez 772. 480, 1957; c.a. 51, 12549, 1957
[241] C. W. Theobald Pat. S.U.A. 2. 744.074, 1956; c.a. 50, 17492, 1956
[242] Hardman & Holden Ltd, J. Rinse Pat. englez 772.144, 1957; c.a. 51, 12549, 1957
[243] Chem. Werke Albert Pat. englez 740.576, 1956; c.a. 50, 10448, 1956
[244] K. C. Pande, R. C. Mehrota Z. Anorg. Allg. Chem. 286, 291, 1956
[245] Peter Lunt & Co. Ltd, E. J. Lusch Pat. englez 573.083, 1945; c.a. 4894, 1949
[246] J. Rinse Ind. Chem. Eng. 56, 5, 42, 1964
[247] A. L. Mc Clorskey, R. J. Brotherton, W. G. Woods, W. D. English ş.a. W.A.D.C. Tesch. Rept. 59—761 (dec. 1959) p. 117—200 citat în (13)
[248] Koninklyike Ind. Maatschoppi, Woorscheen, van der Landie N.V. Pat. Engl. 783.679, 1957; c.a. 526850, 1958
[249] K. A. Andrianov, M. V. Novikov Vysokomol. Soedin. 1, 1390, 1959
[250] T. R. Patterson, F. J. Pavlick, A. A. Baldoni, R. L. Frank J. Am. Chem. Soc. 81, 4213, 1959
[251] A. W. Lanbengayer, J. D. Smith, E. G. Ehrlich J. Am. Chem. Soc. 83, 542, 1961
[252] E. Wiberg, A. May Z. Naturforsch. 106, 232, 1955
[253] A. W. Lanbengayer, K. Wade, G. Lengnick Inorg. Chem. 1, 632, 1962

[254] A. W. Lanbengayer, J. Am. Chem. Soc. Spc. Publ. 15, 85, 1961
[255] M. R. Fetter, B. Bartocha, F. E. Brinckman Jr., D. W. Moore Can. J. Chem. 41, 1359, 1963
[256] W. G. Patterson, M. Onyzchuk Can. J. Chem. 41, 1872, 1963
[257] R. Ehrlich, A. R. Joung, B. N. Lichtstein, D. D. Perry Inorg. Chem. 3, 628, 1964
[258] J. J. Jones, W. S. Mc. Donald Proc. Chem. Soc. 366, 1962
[259] R. D. Crain, P. E. Koenig W. A.D.L. Tech. Rept. 59—427, 15, 1960
[260] F. S. Kipping, E. Sands J. Chem. Soc. 119, 830, 1921
[261] F. S. Kipping J. Chem. Soc. 123, 2590, 1923
[262] R. J. Thompson J. Chem. Soc. (London) 1908, 1953
[263] S. Y. Tannenbaum J. Am. Chem. Soc. 76, 1027, 1954
[264] T. Tanaka, J. T. Watase J. Chem. Phys. 22, 1268, 1954
[265] W. Noll *Chimia și tehnologia siliconilor* Ed. Tehnică, București, 1969
[266] H. Gilman, G. E. Dunn Chem. Reviews 52, 77, 1953
[267] A. A. Skinner Trans. Faraday. Soc. 41, 645, 1945
[268] K. A. Andrianov, B. G. Zasin, N. V. Perțova Vysokomol. Soedin. (A) X, 1, 46, 1968
[269] D. W. Scott J. Am. Chem. Soc. 68, 356, 1946
[270] M. V. Sobolevski, D. V. Nazarova, M. B. Lotarev Plast. Massî 12, 30, 1968
[271] J. F. Brownn, L. H. Vogt Jr., A. Katchman, J. W. Eustance, K. M. Kiser, K. W. Krantz J. Am. Chem. Soc. 82, 6194, 1960
[272] ××× Ind. Plast. Mod. 10, 10, 51, 1958
[273] O. R. Pierce, G. W. Hobbrook, O. J. Johannson, C. J. Saylor, E. D. Brown Ind. Eng. Chem. 52, 783, 1960
[274] W. Postelnek Ind. Eng. Chem. 50, 1602, 1958
[275] ××× *Novîie Kauciuki* M.I.L. 1958
[276] V. V. Korșak Uspehi Himii 29, 569, 1960
[277] V. V. Korșak *Progrese în chimia polimerilor* Ed. Șt. București, 1968
[278] ××× Chem. Age. 81, 781, 1959
[279] A. Richard Kunststoffe-Plastics 10, 134, 1963
[280] D. B. Braum Angew. Chem. 73, 197, 1961
[281] E. V. Kuharskaia, A. D. Fedoseev Uspehi Himii 32, 1113, 1963
[282] M. A. Bulatov, S. S. Spasski, S. G. Mișina Vîsokomol. Soedin. 5, 343, 1963
[283] C. R. Krüger, E. G. Rochow J. Polymer Sci. Pt. A, 2, 3179, 1964
[284] R. Minné, E. G. Rochow J. Am. Chem. Soc. 82, 2625, 5628, 1960
[285] M. Billy Compt. Rend. 246, 433, 1958
[286] I. Haiduc Bull. Soc. Chim. France 489, 1960
[287] M. Billy, Bull. Soc. Chim France 1653, 1960
[288] M. Billy Bull. Soc. Chim. France 183, 1960
[289] R. Schwarz, W. Sexaner Ber. 59, 333, 1926
[290] A. Pflugmacher, H. Dahmen, H. Knoblauch, Angew. Chem. 69, 97, 1957

[291] A. Pflugmacher, C. Dahmen, Z. Anorg. Chem. 290, 184, 1957
[292] D. Ia. Jinkin, G. N. Malinova, J. V. Gorislavskaia, M. V. Sobolevski Plast. Massî 12, 17, 1964
[293] G. Greber, Z. Metzinger Makromol. Chem. 39, 217, 1960
[294] L. E. Guselnikov, Iu. P. Egorov, N. S. Nametkin, L. S. Polak, T. I. Cernîşova Vysokomol. Soedin. 8, 1400, 1965
[295] F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 66, 1594, 1944
[296] K. A. Andrianov, A. K. Dabagova Izv. Akad. Nauk SSSR, OHN, 1767, 1959
[297] K. A. Andrianov, V. V. Severnîi D.A.N. SSSR, 134, 1347, 1960
[298] K. A. Andrianov, V. V. Severnîi, B. G. Savin Izv. Akad. Nauk SSSR, OHN, 1456, 1961
[299] K. A. Andrianov, A. K. Dabagova, N. N. Sarvili J. Obsc. Himii XXXVIII, 2, 388, 1968
[300] K. A. Andrianov, L. A. Gavrikova, E. F. Rodionova Izv. Akad. Nauk, SSSR, SH, 8, 1786, 1968
[301] H. Niebergale Makromol. Chem. 52, 218, 1962
[302] J. E. Mulvaney, C. S. Marvel J. Polymer Sci. 50, 541, 1961
[303] M. Wiek Kunststoffe 50, 433, 1960
[304] I. K. Stavitski, S. N. Borisov, V. A. Ponomarenko Vysokomol. Soedin. 3, 1, 1502, 1959
[305] S. N. Borisov, M. G. Sviridova Vysokomol. Soedin. 3, 50, 1961
[306] F. A. Henglein, R. Lang, L. Schmak Makromol. Chem. 22, 103, 1957
[307] S. Jacobs Compt. Rend. 238, 1825, 1954
[308] W. Mettesics, H. Zeiss J. Am. Chem. Soc. 82, 3324, 1960
[309] S. M. Jivuhin, E. D. Dudikova, N. B. Psyalkovskaia J. Obsc. Himii 33, 2958, 1963
[310] M. M. Koton, T. M. Kiseleva D.A.N. SSSR, 130, 86, 1960
[311] S. Haşimoto, I. Furukawa, T. Iamagawa, J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Soc. 64, 1682, A 103, 1961
[312] S. Haşimoto, I. Furukawa Sci. Engng. Rev. Doshisha Univ. 2, 1, 67, 1961
[313] Y-Mei-Han, T. Ia. Jarova, Z. A. Rogovin J. Prikl. Himii 35, 1820, 1962
[314] ××× Pat. SUA 2671077, 1954; c.a. 48, 6737, 1954
[315] ××× Pat. SUA, 2671079, 1954; c.a. 48, 6738, 1954
[316] P. B. Bloomfield International Symposium on inorganic polymers 18 th — 21 st July, 1961, Org. by Univ. of Nottingham and the Chem. Soc.
[317] P. R. Bloomfield Pat. englez 906480, 1962
[318] V. V. Korşak, I. A. Gribova, M. A. Andreeva, M. I. Kabacinika, T. Ia. Medvedev Izv. Akad. Nauk. OHN, SSSR, 880, 1958
[319] V. V. Korşak, I. A. Gribova, M. A. Andreeva, Izv. Akad. Nauk Vysokomol. Soedin. 1, 825, 1959
[320] K. A. Petrov, V. A. Parşina, G. L. Daruze J. Org. Himii 30, 3000, 1960
[321] K. A. Petrov, V. A. Parşina, G. L. Daruze *Himia i primenenia fosfoorg. soedinenii*, Moskva, Izd. A.N. SSSR, 1962
[322] K. A. Petrov, E. V. Nifantiev, R. G. Goliţova *Gheterofepnie Vysokomol. Soedin.* Moskva, Izd. A.N. SSSR, 1964

[323] ××× Pat. URSS 152, 572, 1963 Ref. J. himii 23 T, 212 P, 1963
[324] ××× Pat. englez 834315, 1960, Ref. J. himii, 6 P 308, 1962.
[325] F. A. Henglein, R. Lang, R. Scheinost Makromol. Chem. 18—19, 102, 1956
[326] B. L. Chamberland, A. G. Mac Diarmid J. Am. Chem. Soc., 445, 1961
[327] B. L. Chamberland, A. G. Mac Diarmid J. Am. Chem. Soc., 83, 549,1961
[328] M. F. Sostakovski, E. N. Prilejaeva, V. M. Karavaeva Vysokomol. Soedin. 1, 582, 1959
[329] M. F. Sostakovski, E. N. Prilejaeva, A. M. Homutov *Sb. trudov cilenov VHO im. Mendeleeva*, 3 21, 1955
[330] M. F. Sostakovski, E. N. Prilejaeva, V. M. Karavaeva Vysokomol. Soedin. 1, 781, 1959
[331] ××× Pat. SUA 284, 3570, 1960 Ref. J. himii 17, P 133, 1961
[332] ××× Pat. RFG 1129697, 1962, Ref. J. himii 24 T 99 P, 1963
[333] A. Ringsdorf, C. G. Overberger J. Polymer. Sci. 61, 11, 1962
[334] S. G. Maţoian, A. A. Saakean Vysokomol. Soedin. 3, 1755, 1961
[335] H. Ringsdorf, C. G. Overberger Makromol. Chem. 44/46, 418, 1961
[336] W. Kern, R. C. Schulz, D. Braun Chem. Ztg. 84, 385, 1960
[337] W. Kern, R. C. Schultz, W. Schefer Angew. Chem. 69, 167, 1957
[338] M. Sorin Rev. de chimie 11, 148, 1960
[339] B. A. Krenstel, D. E. Ilina, S. A. Adîlov Plast. Massî 6, 3, 1963
[340] A. B. Dabankov, E. V. Zambrovskaia, Z. V. Gurascenko Vysokomol. Soedin. 2, 1330, 1960
[341] E. B. Trosteanskaia, A. S. Tevlina J. Arm. Himii 15, 402, 1960
[342] J. I. Cunncen, W. P. Fletcher, F. W. Shipley, R. I. Wood Trans. Proc. Inst. Rubber. Ind. 34/5 N 6 Transanctions, 260, 1958, citat în [49]
[343] J. I. Cunncen, F. W. Shipley J. Polymer Sci. 36, 77, 1959
[344] J. I. Cunncen, W. F. Watson J. Polymer Sci. 38, 521, 1959
[345] L. Errede, I. Hoyt J. Am. Chem. Soc. 82, 436, 1960
[346] ××× Pat. SUA 29114511, 1959. Ref. J. himii 17, P, 144, 1961
[347] R. W. Lenz, W. K. Carrington J. Polymer Sci. 41, 333, 1959
[348] R. W. Lenz, C. E. Handlovits J. Polymer Sci. 43, 167, 1960
[349] R. W. Lenz, C. E. Handlovits, H. A. Smith J. Polymer Sci. 58, 351, 367, 1962
[350] D. C. Bradley, E. G. Torrible Can. J. Chem. 41, 134, 1963
[351] G. T. Morgan, H. K. Drew v.p. 230 J. Chem. Soc. 117, 1956, 1920
[352] V. V. Rode, E. G. Ruhadze, A. P. Terentiev Uspehi himii 32, 1488, 1963
[353] A. P. Terentiev, V. V. Rode, E. G. Ruhadze Vysokomol. Soedin. 2, 1557, 1960
[354] A. L. Underwood, W. F. Neuman Analyt. Chem. 21, 1345, 1949
[355] V. Brezeleanu St. cerc. chim. 6, 381, 1967; 6, 411, 1967
[356] R. Ralea, R. Popa, H. Rang. *Chimia şi structura combinaţiilor complexe* Ed. Didactică şi pedagogică Bucureşti, 1965
[357] P. Spacu, M. Brezeanu *Chimia combinaţiilor complexe* Ed. Didactică şi pedagogică Bucureşti, 1969

[358] J. Lewis, R. G. Wilkins *Modern coordination chemistry* New-York, Intersci. Publish. 1964

[359] L. K. Bersuker, A. V. Ablov *Legătura chimică în combinaţiile complexe.* Chişinău 1962

[360] D. S. Mc. Clure *Advance in the chemistry of the coordinations compounds.* Ed. By Kirschner, 1961

[361] V. V. Rode *Polimeri chelaţi* în: Progres polimernoi himii 1968. Izd. Nauka Moskva 1969

[362] B. P. Bloch *Encyclopedia of Polymer Science and Technology.* Intersci. Publish a division J. J. Willey and Sons Inc. N.Y. 1966

[363] A. A. Berlin, T. T. Matveeva Uspehi himii 29, 3, 1960

[364] H. R. Bailes, M. Calvin J. Am. Chem. Soc. 69, 1886, 1947

[365] A. P. Terentiev, V. V. Rode, E. G. Ruhadze Vysokomol. Soedin. 5, 1658, 1963

[366] V. V. Korşak, A. M. Poleakova, O. V. Vinogradova, K. N. Anisimov, N. E. Kolabova, M. N. Kotova Izv. Akad. Nauk. SSSR S.H. 3, 642, 1968

[367] F. Y. C. Rosotti în: J. Lewis, R. G. Wilkins *Modern Coordination Chemistry* Intersci. Publish. Inc. N.Y. 1960

[368] S. H. Rose, B. P. Blok, J. E. Davies Inorg. Chem. 3, 1258, 1964

[369] J. S. Oh, J. C. Bailar J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 1225, 1962

[370] R. M. Klein, J. C. Bailar Jr. Inorg. Chem. 2, 1190, 1963

[371] R. G. Charles, E. Horovitz, T. P. Perros J. Inorg. Nucl. Chem. 20, 211, 1961 J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 139, 1964

[372] V. V. Korşak, S. V. Rogojin, T. A. Makarova Vîsokomol. Soedin. 4, 1137, 1962; 4, 1297, 1962

[373] A. P. Terentiev, V. V. Rode, E. G. Ruhadze Vîsokomol. Soedin. 1005, 1962

[374] M. E. B. Jones, D. A. Thornton, R. F. Webb, S. Murashi, H. Kubota Makromol. Chem. 49, 62, 1961 Bull. Chem. Soc. Japan 35, 1465, 1962

[375] L. E. Mattison, M. S. Philipps, L. Alfred, S. Taylor, J. Thompson, B. Sarll J. Polymer Sci. Pt. A, 1, 3449, 1963

[376] B. P. Block, J. Simkin, L. R. Ocone J. Am. Chem. Soc. 84, 1749, 1962

[377] B. P. Block, G. Barth-Wehsenalp J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 365, 1962

[378] C. S. Marvel, J. H. Rossweiler J. Am. Chem. Soc. 80, 1197, 1958

[379] W. C. Drinkard, J. C. Bailar J. Am. Chem. Soc. 81, 4795, 1959

[380] A. A. Berlin, L. G. Cerkasova, E. I. Balabanov Vysokomol. Soedin. 4, 376, 1962

[381] A. A. Berlin, N. G. Matveeva, A. I. Serle, N. D. Kostrova Vysokomol. Soedin. 4, 860, 1962

[382] T. F. Kealy, P. L. Pauson Nature, 168, 1039, 1951

[383] P. L. Pauson J. Am. Chem. Soc. 76, 2187, 1954

[384] F. S. Arimoto, A. C. Haven Pat. SUA 2821512, 1958; c.a. 52, 6842, 1958

[385] L. E. Colleman, M. D. Rausch J. Org. Chem. 23, 107, 1958

[386] L. E. Colleman, M. D. Rausch J. Polymer. Sci. 28, 207, 1958
[387] G. Greber, L. Hollensleben Makromol. Chem. 104, 90, 1967
[388] S. L. Sosin, V. V. Korşak, T. M. Frunze D A N. SSSR, 179, 5, 1124, 1968
[389] A. Wende, H. J. Lorkovski Plaste und Kautschuk 10 Nl, 32, 1963
[390] E. W. Neuse, D. S. Trifan J. Am. Chem. Soc. 85, 1952, 1963
[391] A. H. Frazer, F. T. Wallenberger J. Polymer Sci. A2, 1137, 1964
[392] A. H. Frazer, F. T. Wallenberger J. Polymer Sci. A2, 1147, 1964
[393] A. H. Frazer, F. T. Wallenberger Pat. SUA 3.130.182 şi 3.130.183, 1964
[394] E. W. Neuse, H. Rosenberg, R. R. Carlen Macromolecules I, 5, 424 1968
[395] E. W. Neuse, H. Rosenberg, J. Polymer Sci. Pt A—1, 6, 1567, 1968
[396] C. H. Pittman Jr. J. Polymer Sci. Pt A—1, 6, 1687, 1968
[397] G. E. Coates, R. N. Mukherjel J. Am. Chem. Soc. 224, 1963
[398] R. F. Philips, H. M. Powell Proc. Roy. Soc. (London) S. A. 173, 147, 1939
[399] J. D. Danicescu, S. E. Rasmussen Acta Chim. Scand. 17, 1971, 1963
[400] M. T. Teyssié, P. Teyssié J. Polymer Sci. 50, 253, 1961

Partea a treia

SINTEZA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI ORGANICI

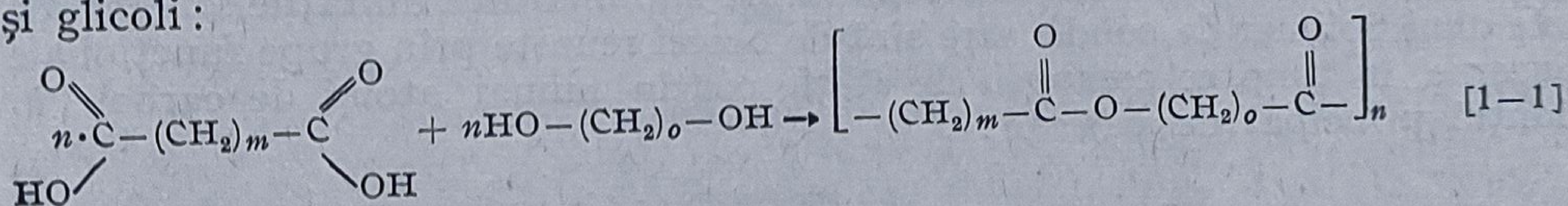
1
CONSIDERAȚIUNI GENERALE

Sinteza compușilor macromoleculari constituie unul dintre domeniile acestei discipline cu cel mai impetuos ritm de dezvoltare; ea stă la baza producerii unei largi game de materiale dintre cele mai importante, ca mase plastice, cauciucuri, fibre și filme, materiale ce îndeplinesc un rol determinant pentru cele mai diferite domenii de activitate.

Sistematizarea metodelor de sinteză implică și astăzi discuții controversate. Numeroși autori, mai utilizează împărțirea propusă de W. H. Carothers, în lucrarea sa asupra compușilor macromoleculari [1] în polimerizare prin condensare și polimerizare prin adiție.

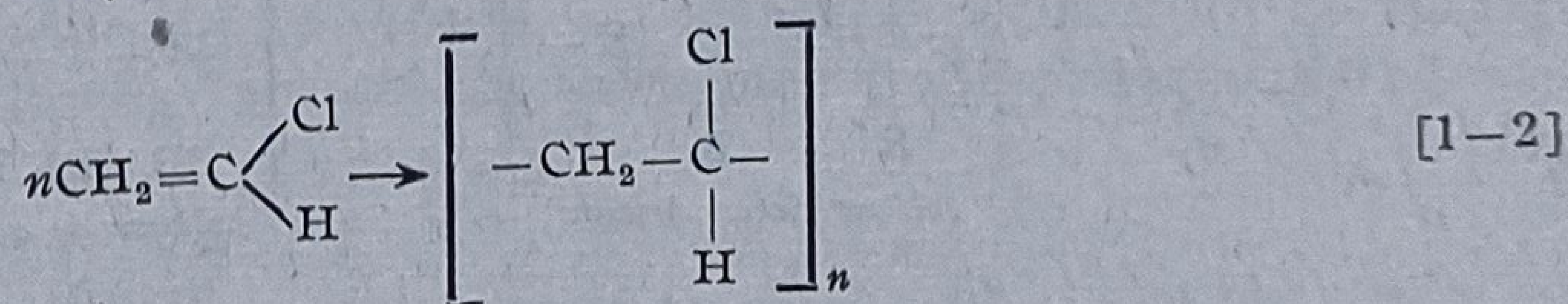
Polimerizarea prin condensare se referă după părerea sa la metoda obținerii polimerilor caracterizați prin formule moleculare, sau unități structurale, din care lipsesc atomi aparținînd monomerilor de plecare, sau la substanțe finale obținute prin degradarea chimică a polimerilor.

Astfel, în accepțiunea lui W. H. Carothers un model de polimerizare prin condensare este obținerea poliesterilor, plecînd de la acizi dicarboxilici și glicoli:



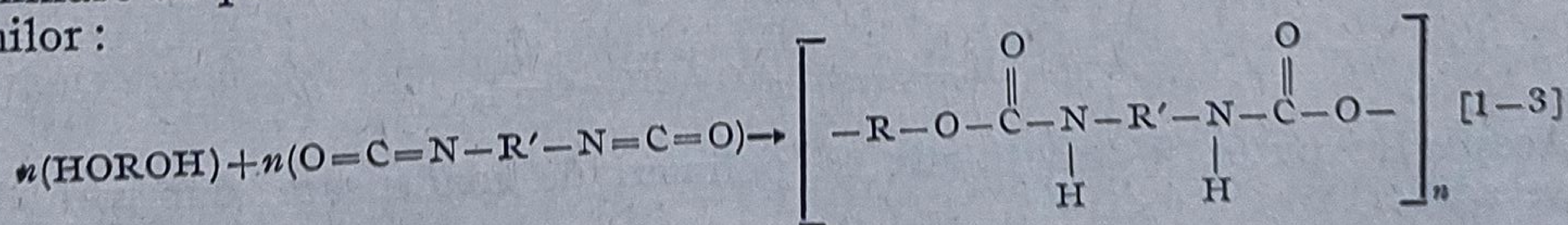
$$n\cdot HOOC-(CH_2)_m-COOH + nHO-(CH_2)_o-OH \rightarrow \left[-(CH_2)_m-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-(CH_2)_o-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\right]_n \quad [1-1]$$

iar prin adiție, sinteza poli(clorurii de vinil):



$$nCH_2=CHCl \rightarrow \left[-CH_2-\underset{H}{\overset{Cl}{C}}-\right]_n \quad [1-2]$$

De la introducerea acestei distincții s-a constatat că numeroase procese de polimerizare, se aseamănă formal cu condensarea, dar se produc fără eliminare de produse secundare. Este spre exemplu cazul obținerii poliuretanilor:



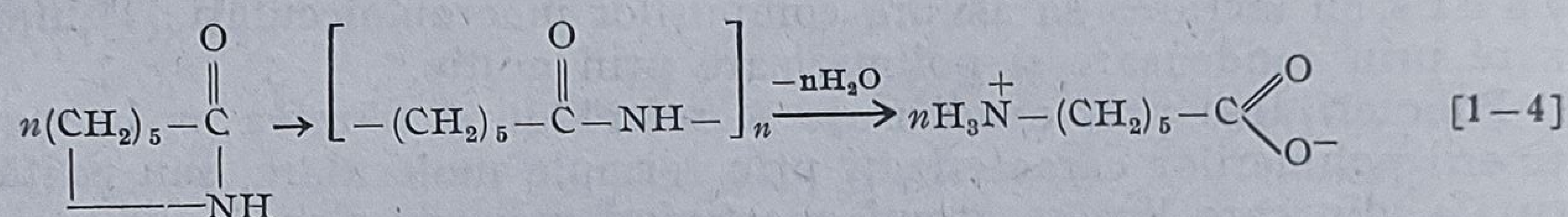
$$n(HOROH)+n(O=C=N-R'-N=C=O)\rightarrow \left[-R-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{H}{N}-R'-\underset{H}{N}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\right]_n \quad [1-3]$$

A fost necesară din acest motiv modificarea definiţiei polimerizării prin condensare. Ea este privită astăzi ca reacţia obţinerii compuşilor macromoleculari prin interacţiunea grupărilor funcţionale, însoţită de eliminarea moleculelor mici — apă, acizi, amine, etc.

P. J. Flory [2] consideră că delimitările esenţiale ale tipurilor de sinteză macromoleculară nu trebuiesc formulate plecînd de la analiza analogiilor sau diferenţelor în compoziţia chimică a monomerilor şi unităţilor structurale din polimerii obţinuţi, ci de la caracterul cinetic al procesului de sinteză.

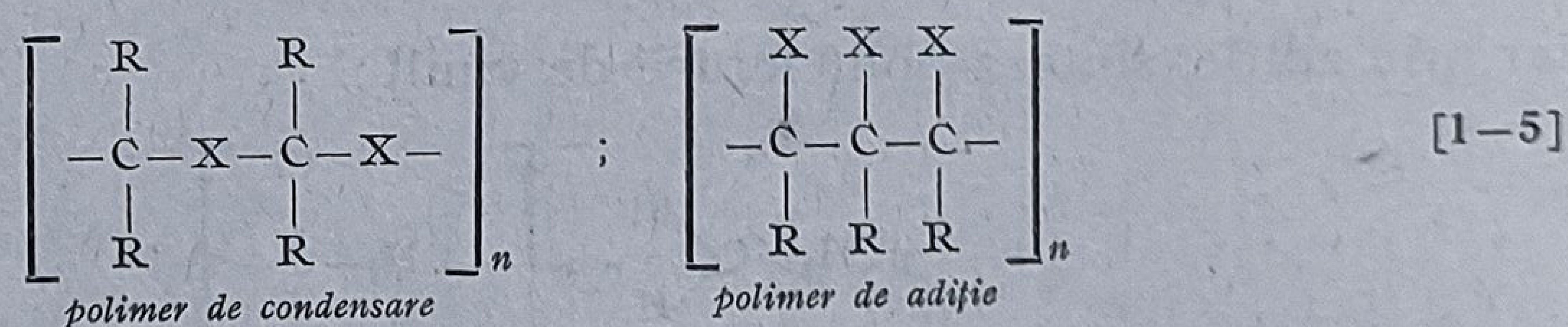
Astfel, el arată că polimerizările prin condensare se produc prin reacţii intermoleculare, iar cele de adiţie prin mecanisme înlănţuite, implicînd existenţa unor centre active pe catena crescătoare. În acest caz, lanţurile cresc prin propagarea capetelor reactive, prin fixarea moleculelor monomere. Asemenea acte se produc extrem de rapid, încît catena macromoleculară parcurge această etapă într-o fracţiune de secundă.

Acest punct de vedere devine vulnerabil atunci cînd se impune explicarea unor reacţii de tipul transformării ε-caprolactamei în polimer, reacţie ce poate fi considerată ca decurgînd atît prin adiţie, cît şi prin condensare, mai ales că poli(caprolactama) poate rezulta şi din acidul ε-aminocapronic, prin eliminarea apei:



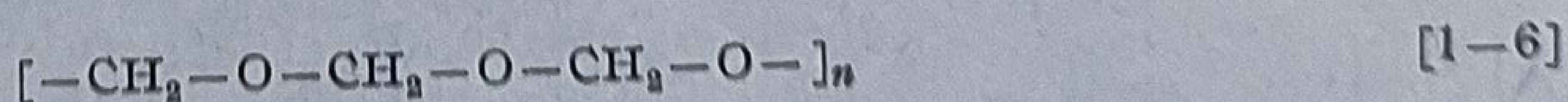
[1–4]

J. K. Stille [3] reliefează o altă diferenţă între polimerii de adiţie şi condensare, care contribuie la clarificarea celor doi termeni, atribuiţi proceselor de sinteză macromoleculară. El subliniază că unităţile structurale ale unui polimer de condensare sînt de obicei reunite prin grupe funcţionale interne, în timp ce compuşii de adiţie conţin numai atomi de carbon în lanţul principal de valenţe:



[1–5]

Acest mod de delimitare a metodelor de sinteză prezintă dificultăţi, fiind infirmat de clasa polimerilor obţinuţi prin desfaçerea dublei legături C=O şi nu a celei clasice C=C, ca în policetene, polialdehide sau răşini acetalice:



[1–6]

Aceştia ar putea fi priviţi atît ca polimeri de condensare, dar mai ales de adiţie.

Discutînd metodele de sinteză în forma lor cea mai generală, se poate aprecia că structurile macromoleculare organice, de adiţie, pot fi de fapt obţinute printr-un număr infinit de metode sau combinări de metode. Astfel polimetilena poate rezulta fie din azometan:



$$n\,CH_2N_2 \rightarrow [-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-]_n \quad [1-7]$$

sau din etenă:



$$n\,CH_2{=}CH_2 \rightarrow [-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-]_n \quad [1-8]$$

în primul caz fiind vorba de un proces de condensare, în cel de al doilea de adiţie.

Se consideră, că majoritatea polimerilor de adiţie răspund unui model structural de forma [4]:



[1—9]

în care R este de cele mai multe ori carbon, dar poate fi şi oxigen sau azot. R′, R″, R‴, R⁗ — cei mai diferiţi substituienţi organici. Dacă R=O, din motive de valenţă R‴ şi R⁗ nu vor mai exista. De obicei cei patru substituenţi sînt: hidrogen, halogeni, nitrili, resturi aromatice, alifatice, cetone, aldehide, acizi, esteri, amide.

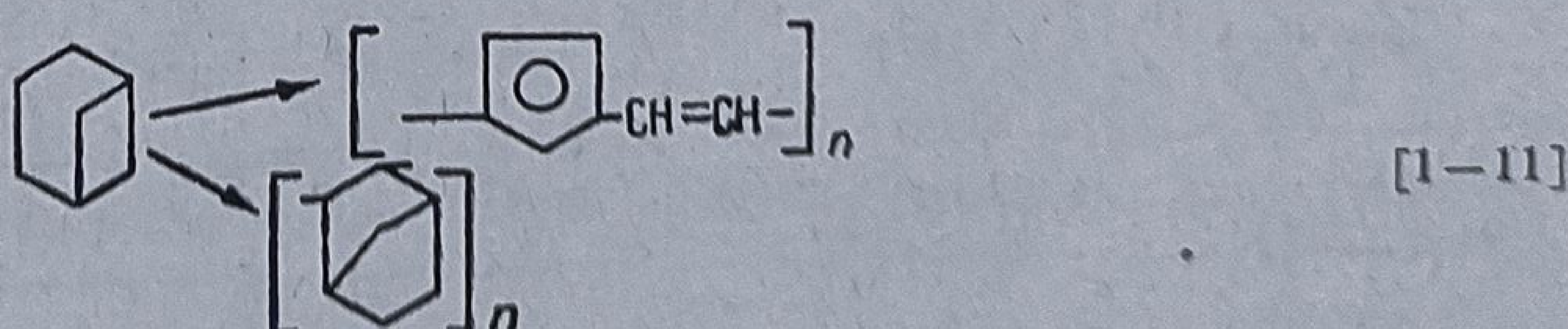
Cînd monomerul iniţial este o olefină bifuncţională, substituită vicinal, compusul macromolecular are o *structură polivinilidenică:*



[1—10]

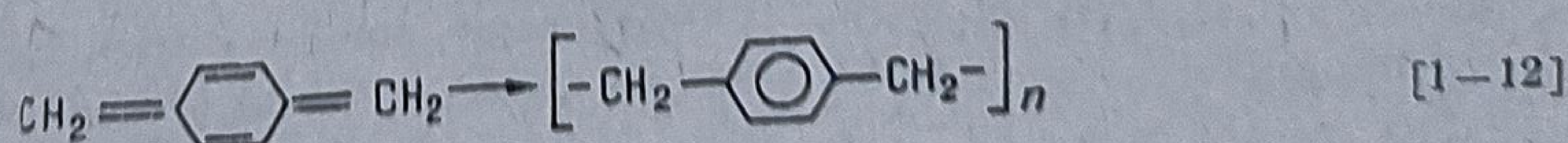
poli(viniliden cian)

Reacţiile de adiţie conduc de asemenea la obţinerea polimerilor cu structuri ciclice în lanţul de bază. Iată cîteva exemple: polimerizarea *norbornenului* [5]:



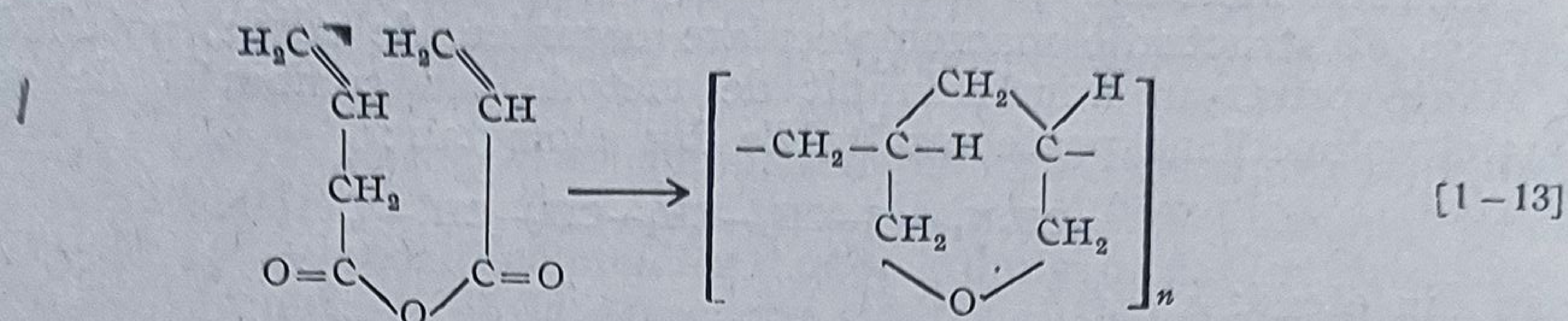
[1—11]

obţinerea *poli(p-xililenului)* din *p-xililenă* [6—8]:



[1—12]

sau polimerizarea dienelor neconjugate:



[1-13]

Cînd funcţionalitatea monomerilor este mai mare decît 2, rezultă polimeri tridimensionali.

Din cele expuse reiese că pînă în momentul de faţă nu există un punct de vedere unitar cu privire la clasificarea metodelor de sinteză, că mai sînt încă necesare eforturi pentru elucidarea acestei probleme. Considerăm că o tratare sistematică poate rezulta, abordînd sinteza polimerilor după trei direcţii principale — *polimerizare, policondensare, poliadiţie*, şi adoptînd hotărîrea comisiei germane pentru nomenclatură [9], menţionată deja în partea introductivă a acestei lucrări.

2
POLIMERIZAREA

2.1. CLASIFICAREA PROCESELOR DE POLIMERIZARE

Reacțiile de polimerizare se clasifică de obicei în funcție de tipul inițiatorului, monomerului, modului de adăugare a acestuia la speciile active, sau cel mai frecvent în funcție de structura electronică a promotorilor (speciilor active de propagare). Plecînd însă de la necesitatea fie a caracterizării cantitative a reacțiilor elementare, sau a recunoașterii rapide a tipului de polimerizare, avînd la bază doar analiza dependenței randamentului și masei moleculare de durata procesului, s-au propus interesante și utile clasificări pe criterii cinetice [10, 11]. S-au utilizat în acest scop drept criterii — valoarea relativă a vitezei de inițiere, variația numărului de moli ai speciilor active de propagare, a vitezei de transfer, rezultatele fiind cuprinse în tabela 44.

Tabela 44

Clasificarea proceselor de polimerizare uzînd de criterii cinetice [10, 11]

I	Inițiere lentă				Inițiere rapidă			
Valoarea lui 1 în $v_1dt^* = f(t^1)$	> 0				$= 0$			
II	Staționară		Nestaționară		Staționară		Nestaționară	
Valoarea lui m în $(P^{++}) = g(t^m)$	$= 0$		$\neq (0>0)$		$= 0$		$\neq 0(<0)$	
III	Lanț	Treptată	Lanț	Treptată	Lanț	Treptată	Lanț	Treptată
Valoarea lui n în $\overline{GP}_n = n(t^n)$	$= 0$	$\neq 0(<0)$	$= 0$	$\neq 0(>0)$	$= 0$	$\neq 0\ (>0)$	$= 0$	$\neq 0(>0)$

* V_1 — Viteza de inițiere; t — durata reacției; P** — speciile de propagare (promototii); $\overline{GP}_n$ — gradul mediu numeric de polimerizare, obținut la timpul t; $f(t^1)$, $g(t^m)$ și $n(t^n)$ cresc cu creșterea valorilor t^1, t^m, t^n.

Primul criteriu, viteza de iniţiere, permite împărţirea proceselor de polimerizare în rapide şi lente, comparativ cu stadiul creşterii lanţului. Cînd viteza de iniţiere este mult mai mare decît cea de propagare numărul catenelor macromoleculare produse prin iniţiere $\int v_1 dt$ nu depinde de durata reacţiei. În acest caz, procesul de iniţiere se realizează în toate moleculele monomere şi imediat începe polimerizarea. Este cazul reacţiilor rapide, iniţiate în principal în prezenţa catalizatorilor ionici.

Cînd viteza de iniţiere este mult mai mică decît cea de propagare, valoarea $\int v_1 dt$ creşte continuu cu durata procesului şi caracterizează reacţiile de polimerizare lentă, observate mai ales la iniţierile radicalice, (iradiere γ sau iluminare) şi numai rare ori în prezenţa catalizatorilor ionici.

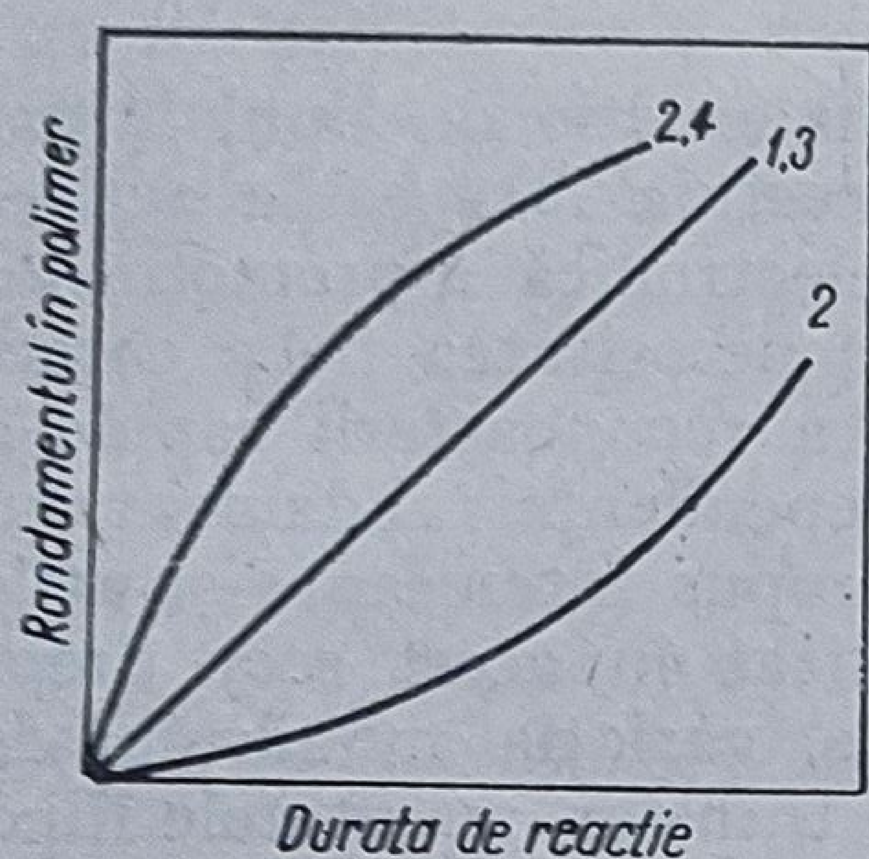


Fig. 40 Dependenţa randamentului în polimer de durata de reacţie : 1 — polimerizare staţionară cu iniţiere lentă ; 2 — polimerizare nestaţionară cu iniţiere lentă ; 3 — polimerizare staţionară cu iniţiere rapidă ; 4 — polimerizare nestaţionară cu iniţiere rapidă [10,11]

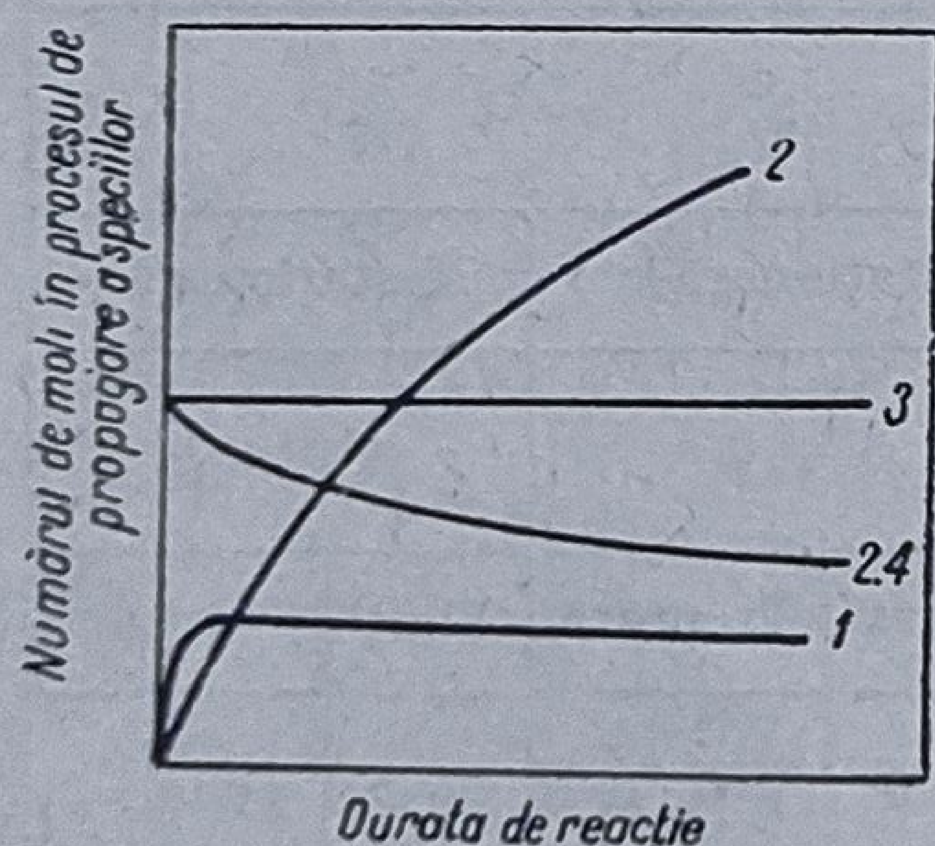


Fig. 41 Dependenţa numărului de moli al speciilor de propagare active de durata de reacţie. 1—4, aceleaşi semnificaţii ca în fig. 40 [11]

Dependenţa randamentului de durata reacţiei de polimerizare rezultă din figura 40.

Urmărind variaţia numărului de moli ai speciilor de propagare putem împărţi procesele de polimerizare în *staţionare* şi *nestaţionare*, după cum acest parametru este constant sau variază cu durata. *Starea staţionară se instaurează în polimerizările lente, cînd viteza de iniţiere este practic egală cu cea de întrerupere, iar la cele rapide cînd viteza de întrerupere este neglijabilă.*

În cazul *polimerizărilor nestaţionare, numărul de moli ai speciilor de propagare scade cu durata atunci cînd iniţierea este rapidă, sau creşte cînd aceasta e lentă* (Fig. 41).

Estimînd schimbarea gradului mediu de polimerizare caracteristic compusului macromolecular, cu durata, T. Kagiya şi colab [11] atribuie proceselor de polimerizare caracter „înlănţuit" cînd $\overline{GP}_n$ nu depinde de durata reacţiei, sau „treptat" (succesiv), în caz contrar.

Procesele de polimerizare staţionare, cu iniţiere lentă, aparţin întotdeauna polimerizărilor înlănţuite, gradul mediu numeric de polimerizare, fiind independent de valoarea relativă a vitezei de transfer. Sînt însă şi cazuri cînd această dependenţă se manifestă şi atunci polimerizării i se poate atribui fie caracter înlănţuit, fie treptat, după cum numărul de macroradicali exprimat în moli, obţinuţi în unitatea de timp, prin reacţia de transfer este mai mare, respectiv mai mic decît

cel produs prin inițiere, fiind valabile condițiile:

$$\int v_{tr}\mathrm{d}t \gg \int v_1 \mathrm{d}t \quad \text{— polimerizare în lanț} \qquad [2-1]$$

$$\int v_{tr}\mathrm{d}t \ll \int v_1 \mathrm{d}t \quad \text{— polimerizare în trepte} \qquad [2-2]$$

S-au exclus din această clasificare reacțiile de polimerizare în care constanta globală a vitezei de reacție este variabilă, ca în reacțiile în care, în stadiul final, se manifestă spre exemplu *efectul Tromsdorff*, cît și cele în care reacțiile inverse ale stadiilor elementare sînt apreciabile.

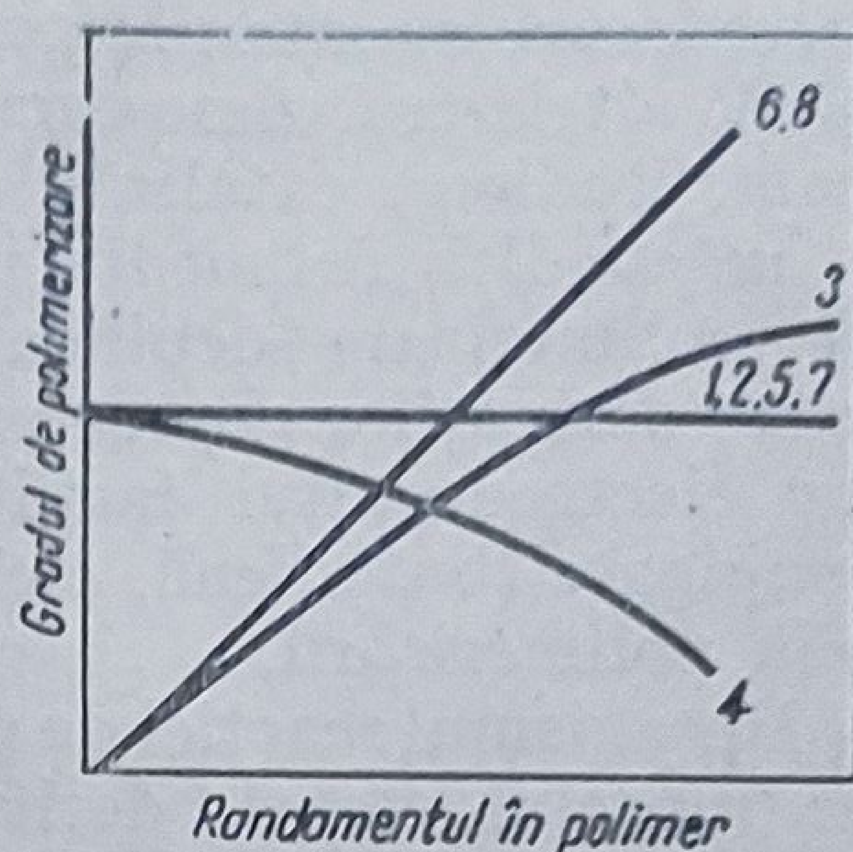


Fig. 42 Dependența gradului de polimerizare de randamentul polimerului:

1 — inițiere lentă, staționară, înlănțuită; 2 — inițiere lentă, nestaționară, înlănțuită; 3 — inițiere lentă, nestaționară, treptată; 4 — inițiere lentă, staționară, treptată; 5 — inițiere rapidă, staționară, înlănțuită; 6 — inițiere rapidă, staționară, treptată; 7 — inițiere rapidă, nestaționară, înlănțuită; 8 — inițiere rapidă, nestaționară, treptată [11]

Primele două tipuri de clasificare (I, II, tabela 44) se bazează pe evaluarea randamentului în timp, iar ultimul (III), a gradului mediu numeric de polimerizare, toate ușor de stabilit experimental (Fig. 40—42).

Gradul mediu numeric de polimerizare, într-un proces înlănțuit este constant și independent de randamentul în polimer, în timp ce la polimerizările treptate se modifică pe măsura creșterii randamentului.

Numărul de macroradicali exprimat în moli, atît în polimerizarea staționară cît și în cea nestaționară treptată, caracterizată printr-o inițiere rapidă, evaluat din raportul randamentului în polimer și masa moleculară medie numerică corespunzătoare, este constant, dacă viteza de transfer e neglijabilă. Din fig. 42 rezultă o variație liniară între randamentul în polimer și gradul mediu numeric de polimerizare, panta dreptei reprezentînd tocmai numărul de macroradicali, exprimat în moli.

În cazul polimerizării staționare, cu inițiere lentă $\overline{GP}_n$ variază cu durata, pe măsura creșterii concentrației agentului de transfer, sau cînd polimerul suferă un proces de degradare. Tot din fig. 42 se vede că polimerizările înlănțuite, staționare, cu inițiere rapidă și lentă (curba 1) manifestă aceeași comportare cinetică, deci atribuirea unui proces de polimerizare unei anumite clase trebuie făcută atent și numai după stabilirea tipului de inițiere.

2.2. POLIMERIZAREA — PROCES ÎNLĂNȚUIT

S-a mai arătat că procesul de *polimerizare constă în unirea moleculelor monomere, identice sau diferite, fără eliminarea unui produs de reacție secundar.* Capacitatea de a polimeriza este caracteristică unui număr mare de molecule nesaturate (hidrocarburi etilenice, acetilenice sau derivații lor, ciclopentadiene, indene, cumaronă) compușilor conținînd duble legături de natura aldehidelor și cetonelor, heterociclurilor (oxizi sau sulfuri de etenă sau propenă, etilenimină, lactame), dar în timp ce unele dintre aceste produse se

transformă spontan în polimerii corespunzători, chiar la temperatura ordinară, altele trebuiesc excitate prin diferite metode (termic, mecanic, iluminare, iradiere, cataliză).

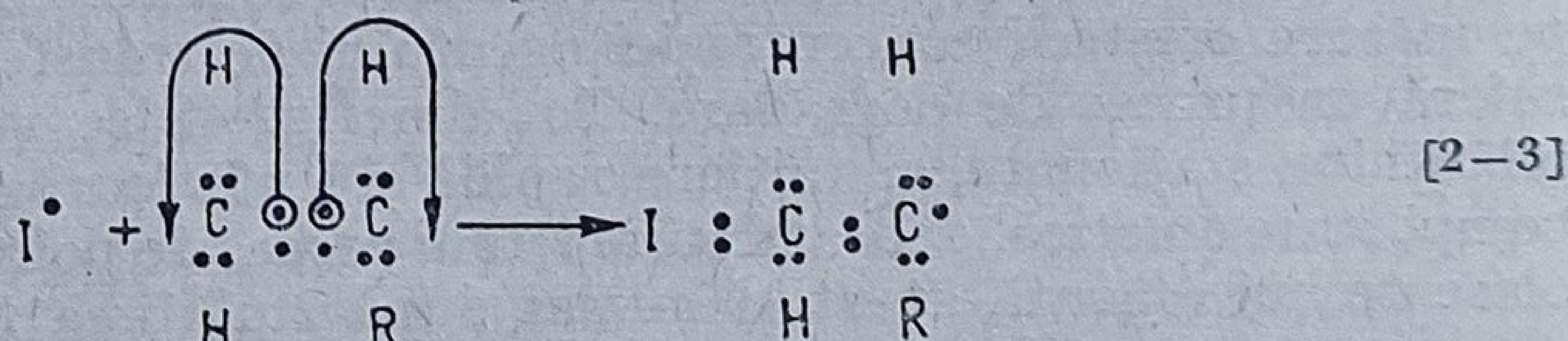
În condiţii de mediu identice şi pentru aceeaşi acţiune catalitică, viteza de polimerizare depinde sensibil de constituţia monomerului. Astfel în cazul derivaţilor monoetenici asimetria moleculară şi prezenţa substituienţilor electronegativi facilitează polimerizarea; existenţa legăturilor duble conjugate (butadienă, ciclopentadienă), aduce de asemenea acţiune favorabilă polimerizării.

Mecanismul reacţiei de polimerizare a fost studiat în majoritatea cazurilor pe modelul etenei, derivaţilor vinilici sau dienici, datele experimentale obţinute de fiecare dată, justificînd tratarea sa ca reacţie înlănţuită, ce se dezvoltă plecînd de la molecule activate.

Chiar de la începutul reacţiei, macromoleculele formate îşi ating practic gradul de polimerizare caracteristic, amestecul final fiind constituit din polimer şi molecule monomere nereacţionate. Pe de altă parte, la temperaturi mici, se manifestă aproape întotdeauna o perioadă de inducţie, după care viteza de polimerizare — iniţial lentă — creşte relativ repede. Reacţia de polimerizare comportă de fapt trei stadii de dezvoltare distincte.

Iniţierea, care conduce la formarea moleculelor monomere activate, a promotorilor, este relativ lentă şi necesită o energie de activare ridicată (20—30 Kcal/mol, în cazul monomerilor vinilici). În această etapă molecula de monomer se transformă în particulă activă, cu caracter radicalic sau ionic, după cum sub acţiunea factorilor exteriori, energetici sau catalitici, se produce scindarea homolitică a legăturii π aparţinînd monomerului, sau deplasarea heterolitică a electronilor intrînd în constituţia acesteia.

În prezenţa radicalilor liberi, moleculele monomere suferă deplasarea homolitică a electronilor π (cei doi electroni π se redistribuie între doi atomi diferiţi ai monomerului) producîndu-se adiţia unui radical liber la molecula iniţială:



[2—3]

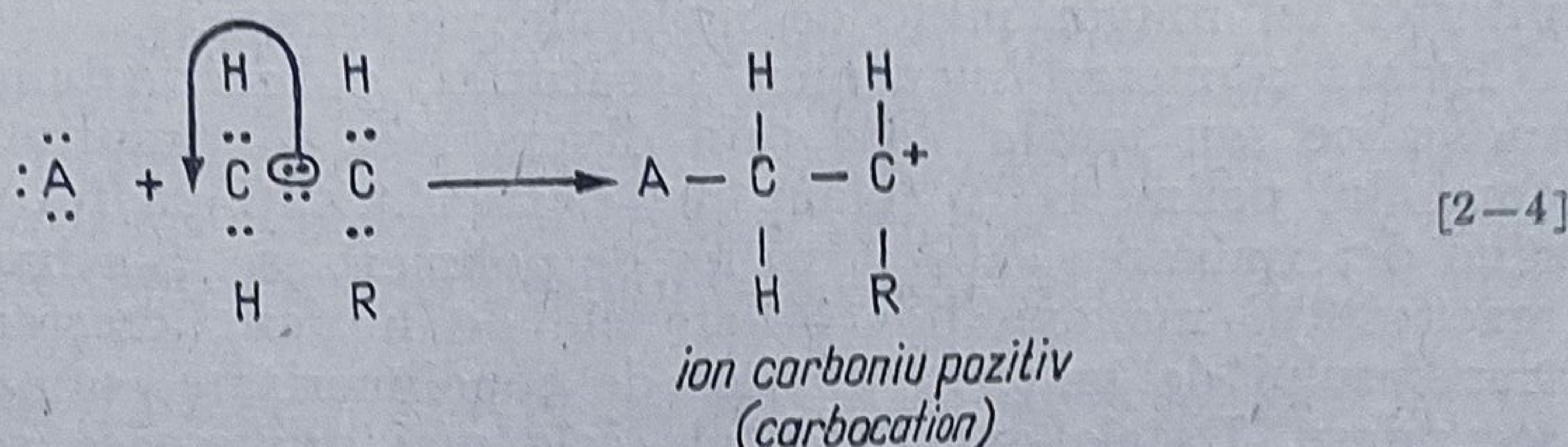
Noul radical format îşi exercită rolul de promotor după următorul mecanism: provoacă scindarea homolitică a legăturii într-o nouă moleculă monomeră, se adiţionează la ea, transformîndu-se într-un radical de dimensiuni mai mari. Lanţul cinetic continuă prin transmiterea electronului neîmperecheat, pînă cînd printr-o reacţie de întrerupere radicalul se inactivează.

Deplasarea heterolitică a electronilor π din dubla legătură a monomerilor — iniţierea ionică — se produce în principal sub acţiuni catalitice, utilizînd în acest scop acizi şi baze de tip Lewis. De data aceasta cei doi electroni π se redistribuie inegal între cei doi atomi de carbon participanţi la dubla legătură, unul dintre ei, funcţie de natura catalizatorului, putînd accepta

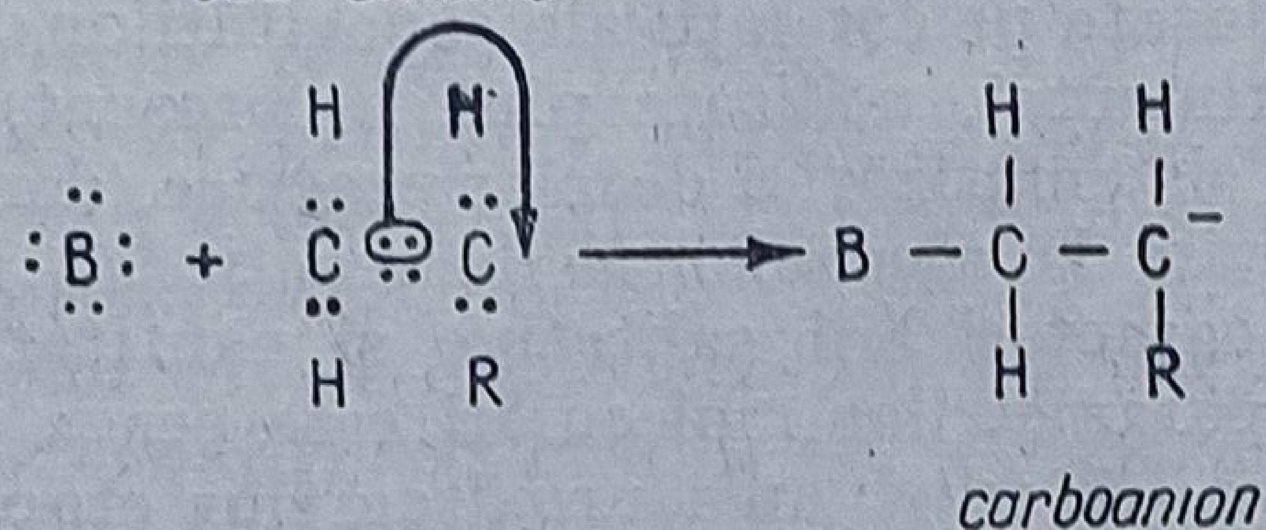
ambii electroni, devenind electronegativi-carboanioni, sau manifesta vacanță electronică, devenind carbocationi. Particulele active astfel obținute reprezintă promotorii polimerizării ionice înlănțuite.

Notînd cu :Ä — agentul electrofil (acidul) și cu :B̈: cel nucleofil (baza) schema inițierii ionice va fi:

cationic:



sau anionic:



Ionii formați pe o cale sau alta vor provoca heteroliza legăturilor π în alte molecule de monomer și prin adiție vor forma promotori ionici din ce în ce mai lungi. Catena ionilor în creștere se va mări pînă ce dezactivarea particulelor active va întrerupe lanțul cinetic.

Stadiul de creștere, sau **propagare** a lanțului macromolecular, necesită energii mult mai reduse decît cel precedent, al inițierii (de aproximativ 10 ori mai mici) și decurge mult mai rapid. Cel de *întrerupere,* cînd catenele se dezactivează, se desfășoară cu viteza cea mai redusă, hotărînd de fapt viteza globală a reacției.

Compoziția elementară a compușilor macromoleculari obținuți prin polimerizare, se consideră în genere identică cu cea a monomerului, exceptînd unitățile structurale terminale ce pot fixa fragmente provenind din descompunerea catalizatorului și care pot fi neglijate, dacă masa moleculară este suficient de mare.

Evoluția schematică a unui proces de polimerizare se prezintă în figura 43.

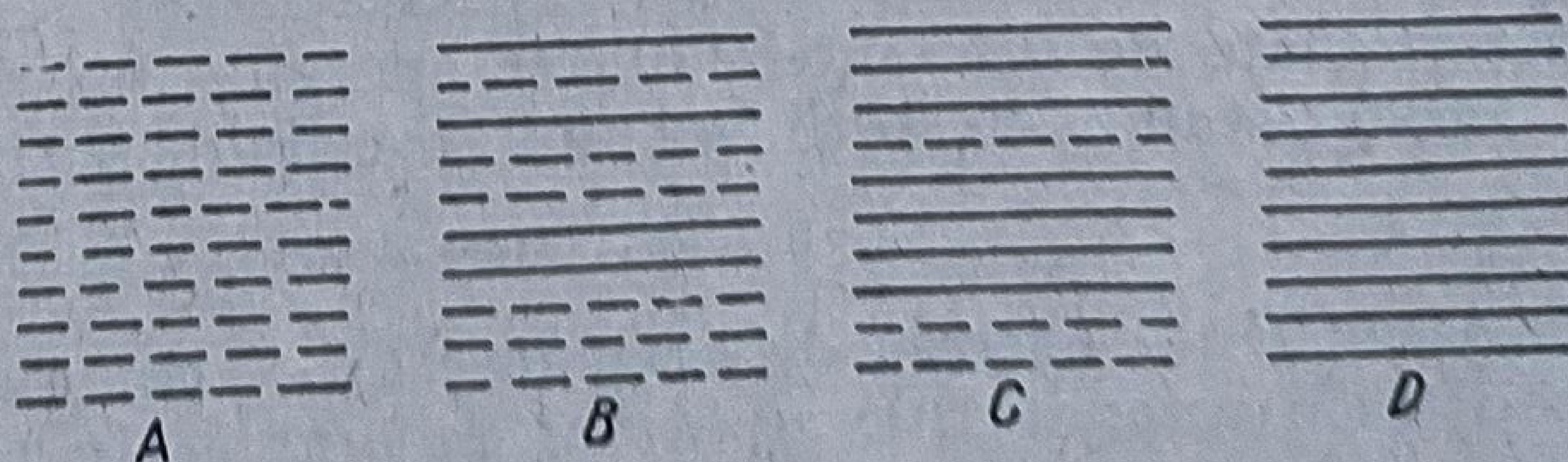


Fig. 43 Evoluția schematică a unei reacții de polimerizare:
A. Începutul polimerizării (molecule monomere); B, C. Desfășurarea polimerizării (amestec de molecule monomere și macromolecule); D. Sfîrșitul polimerizării (macromolecule) [12]

2.3. APLICAREA TEORIEI ORBITALILOR MOLECULARI LA POLIMERIZAREA COMBINAŢIILOR VINILICE [13]

S-a arătat deja, că polimerizarea în lanţ se produce prin adiţia monomerului la particule activate, formînd noi compuşi activi capabili să fixeze ulterior un număr mare de molecule monomere.

Există numeroşi monomeri nesaturaţi, polimerizabili, prin mecanisme radicalice sau ionice, care prin diversitatea lor imprimă cercetărilor din domeniul polimerizării înlănţuite, particularităţi cu totul specifice, impunînd determinarea capacităţii lor de polimerizare. S-a impus astfel, studiul reactivităţii monomerilor în etapele de iniţiere, creştere, întrerupere, a transferului de lanţ, în procese de copolimerizare, sau în diferite reacţii secundare. Datele experimentale cele mai numeroase se referă la etapa creşterii lanţului.

Metodele empirice, bazate pe corelaţii ale capacităţilor de reacţie a monomerilor stabilite experimental, utilizate pînă în prezent, sînt importante, dînd posibilitatea unei sistematizări a datelor practice, dar nu permit reprezentări precise cu privire la mecanismul de reacţie. O metodă modernă, care dă posibilitatea caracterizării calitative şi cantitative a reacţiei de polimerizare, în baza parametrilor moleculari este cea a calculului orbitalilor moleculari. Ea implică rezolvarea următoarelor etape de lucru:

— alegerea unui model teoretic, apt pentru descrierea procesului de polimerizare, comod din punct de vedere al efectuării experimentărilor şi calculelor;

— selectarea parametrilor numerici pentru efectuarea calculelor, urmărind stabilirea influenţei atomilor de carbon sp^2, a heteroatomilor sau grupelor funcţionale asupra orbitalului molecular;

— efectuarea propriu-zisă a calculelor — etapă relativ simplă, care utilizează maşinile de calcul, uzînd de programări valabile pentru numeroase tipuri de calcule teoretice, sau dacă este vorba de o problemă cu grad mare de specificitate, de programări special alcătuite;

— corelarea calculelor cu datele experimentale obţinute.

Prima comunicare privind utilizarea metodei orbitalilor moleculari, la caracterizarea capacităţii de reacţie a monomerilor, aparţine lui M. G. Evans şi colab., care a utilizat un model teoretic comun pentru descrierea etapei de creştere atît în polimerizarea radicalică, cît şi ionică [14]. În esenţă modelul său se referă la stabilirea unei ecuaţii care corelează valorile entropiei de activare aparţinînd unei serii de monomeri cu structură apropiată. Diferenţele dintre capacităţile de reacţie ale monomerilor sînt determinate de diferenţele dintre energiile lor de activare.

Pentru stadiul creşterii lanţului, energia de activare se poate exprima prin:

$$E = C - k(Rf - Ra - Rm) - Rt \quad [2-5]$$

în care: E — energia de activare; C — constantă; R — energia stabilizării prin rezonanţă a capătului de lanţ activ (Ra), a monomerului (Rm),

a stării de tranziţie (Rt) şi a capătului de lanţ nou format, după atacul prin adiţie efectuat (Rf). M. G. Evans a utilizat energia de conjugare şi nu cea de rezonanţă, folosită ulterior pentru aceste calcule de alţi autori. Evaluînd energiile de conjugare ale sistemelor π, în procesul de polimerizare vinilică prin radicali liberi, el obţine pentru coeficientul de proporţionalitate k valoarea 0,4.

M. G. Evans n-a utilizat serii concrete de monomeri, ci doar caracterul general al influenţelor exercitate de substituienţii acestora, deducînd din valorile electronegativităţii lor efectul conjugării. Ulterior acest model a fost completat de alţi autori şi aplicat la cercetarea polimerizării ionice, utilizînd două direcţii principale de lucru — stabilirea energiei de localizare $L = Rf - Ra - Rm$ din ecuaţia [2—5], sau evaluarea stabilizării prin rezonanţă a stării de tranziţie, deci a valorii termenului Rt din aceeaşi ecuaţie.

Pentru cazul ideal atît L cît şi Rt se pot calcula, iar suma valorilor obţinute se corelează cu datele experimentale găsite pentru capacitatea de reacţie a monomerilor. Practic, se corelează de obicei cu datele experimentale, doar unul din termenii ecuaţiei [2—5].

Calculul energiilor de localizare pentru capătul crescător al moleculei monomerului se poate realiza relativ simplu prin metoda orbitalilor moleculari uzînd de aproximaţia lui Hückel.

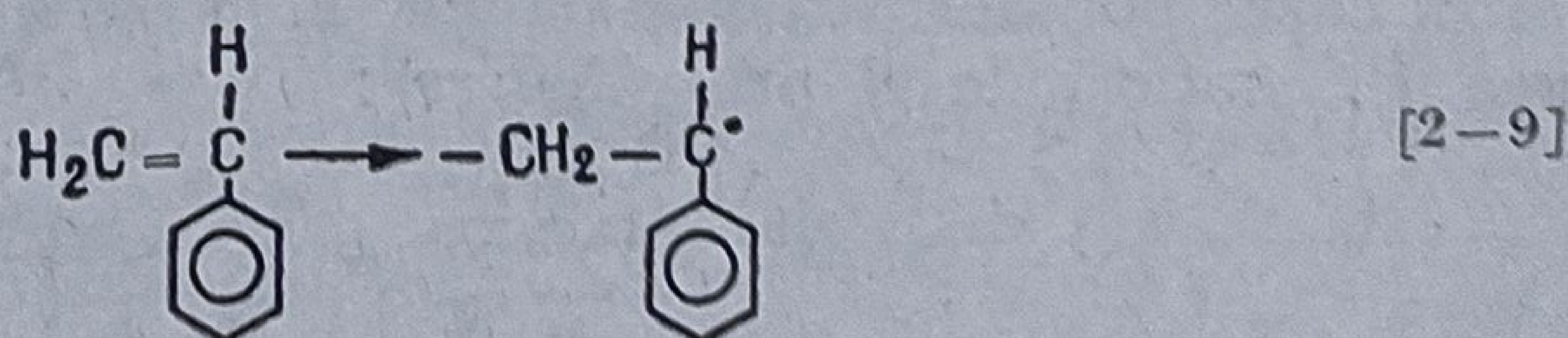
Energiile diferitelor nivele electronice într-un sistem conjugat se determină din rădăcinile ecuaţiei seculare [2—6], obţinută prin metoda minimalizării energiei pentru combinarea liniară a orbitalilor atomici:

$$|Hij - SijE| = 0 \qquad [2-6]$$

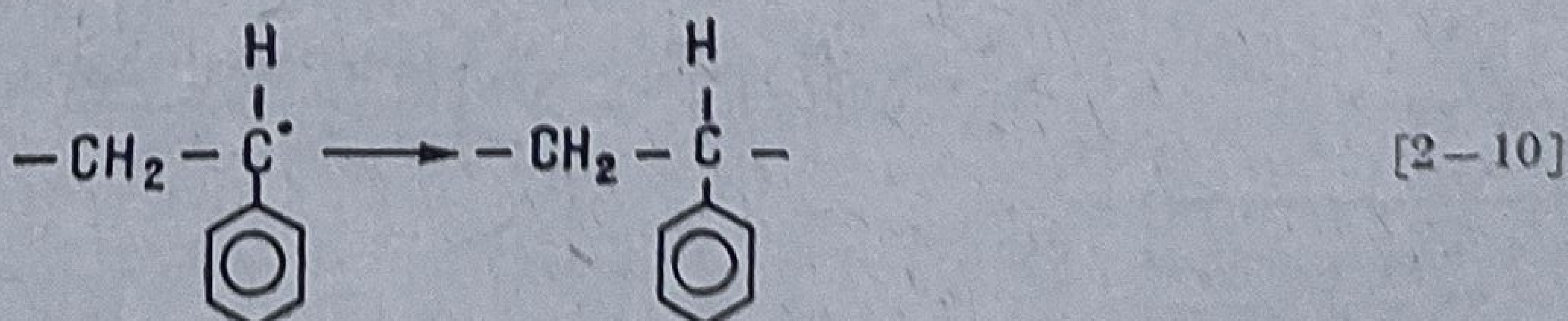
$$Hij = \int \psi i H \psi i dt \qquad [2-7]$$

$$Sij = \int \psi i \psi j dt \qquad [2-8]$$

în care: Hij — integrala de rezonanţă β, care se anulează în cazul atomilor nealăturaţi; Sij — integrală de acoperire; în cea mai simplă aproximaţie $Sij = 0$, iar $Sii = 1$. Integrala coulombiană este definită prin Hii. Drept exemplu se poate urmări polimerizarea prin radicali liberi a stirenului. Energiile de localizare a monomerului (Lm) şi extremităţii lanţului (La) se calculează prin diferenţa energiilor $\pi(E_\pi)$ ale reactanţilor şi produselor de reacţie:



[2—9]



[2—10]

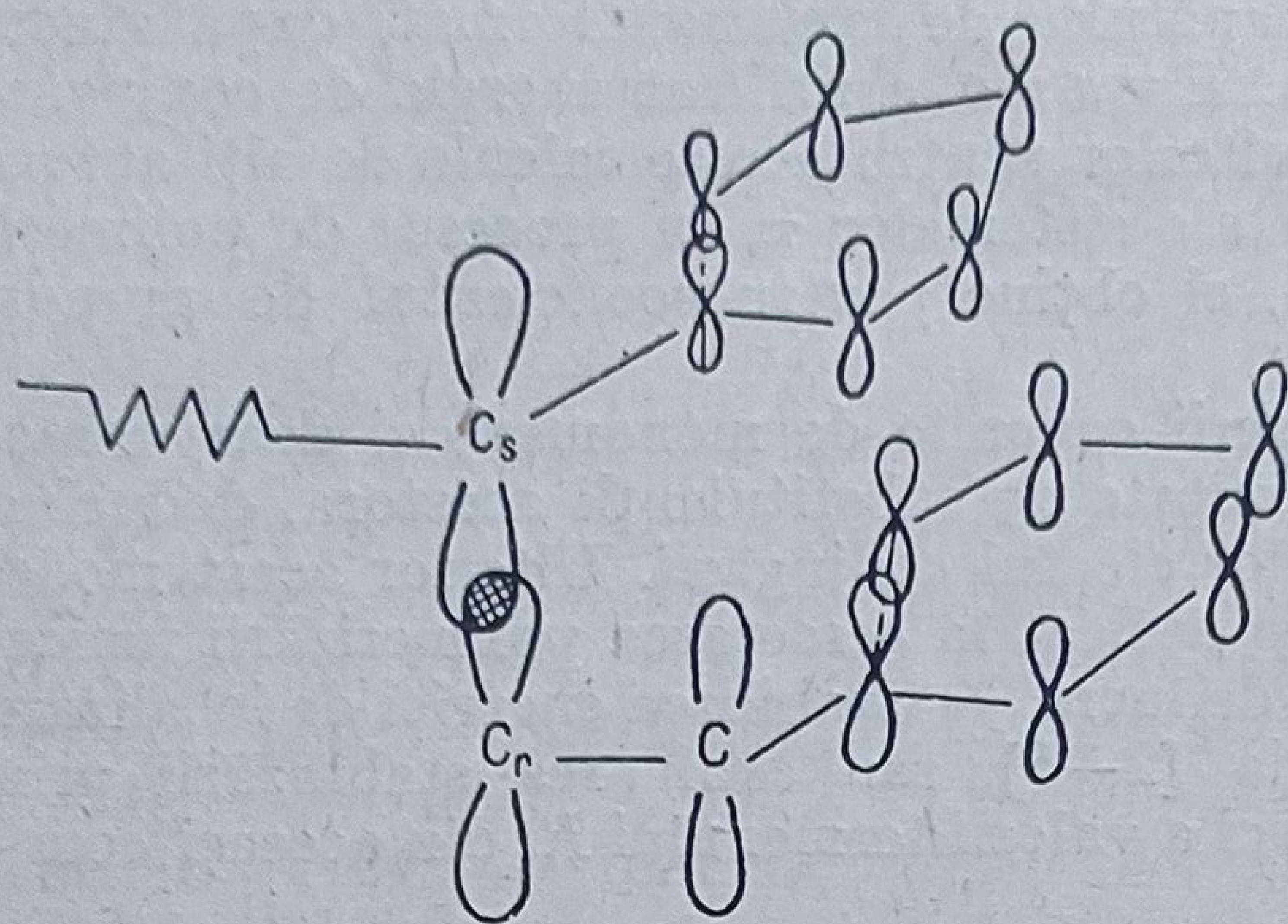


Fig. 44 Sistem π alungit în starea de tranziţie formată la polimerizarea stirenului (porţiunea haşurată reprezintă acoperirea cu integrala de rezonanţă $\Delta\beta$) [13]

$$Lm = E_{\pi}^{II} - E_{\pi}^{I} \quad [2-11]$$

$$La = E_{\pi}^{III} - E_{\pi}^{II} \quad [2-12]$$

$$La + Lm = Rf - Ra - Rm = E_{\pi}^{III} - E_{\pi}^{I} \quad [2-13]$$

În cazul homopolimerizării $Rf = Ra$ şi se observă uşor că energia de localizare rezultă din $-Rm = E_{\pi}^{III} - E_{\pi}^{II}$ şi nu depinde de mecanismul polimerizării. În procesul de copolimerizare E_{π}^{II} are o valoare bine determinată şi în acest caz energia de localizare este funcţie a mecanismului de reacţie.

În aceste calcule nu s-a ţinut seama de influenţa mediului de reacţie, care aşa cum se va vedea în paragraful următor, prezintă o deosebită importanţă, mai ales pentru polimerizările ionice.

Metoda orbitalilor moleculari în *aproximaţia lui Hückel* se utilizează de asemenea la calculul *energiei de stabilizare* prin rezonanţă Rt. În acest caz formarea legăturii dintre atomii de carbon ai monomerului (r) şi capătul lanţului (s), în starea de tranziţie este privită ca un act de excitare a sistemului conjugat, care afectează nu numai capătul lanţului ci şi molecula monomerului. Starea de tranziţie pentru procesul de homopolimerizare a stirenului privită din acest punct de vedere rezultă din figura 44.

M. J. S. Dewar [15] propune teoria excitării de ordinul II, dezvoltată ulterior de K. Fukui şi colab. [16—21], referitoare la procesele de polimerizare. Considerarea formării legăturii $r-s$ ca un proces de excitare, se bazează pe faptul bine cunoscut, că energia de activare a creşterii lanţului este redusă comparativ cu căldura de reacţie. Se poate astfel aproxima că starea de tranziţie este apropiată de stările de bază ale reactanţilor şi prin urmare ea poate fi privită ca suma acestora, la care se adaugă excitarea legăturii nou formate.

În cazul polimerizării radicalice T. Jonezawa [20] a calculat valoarea Rt, notată de el prin (Δ Ers):

$$(\Delta Ers) = 2\left(\sum_{m}^{oc^*}\sum_{n}^{ve^{**}} - \sum_{n}^{oc-N}\sum_{m}^{vc}\right)\frac{(ar^m)^2(b^n s)^2(\Delta\beta)^2}{Fn - Em} + \left(\sum_{m}^{oc} - \sum_{n}^{vc}\right)\frac{(a^m r)^2(bN s)^2(\Delta\beta)^2}{Fn - Em} \quad [2-14]$$

* oc = ocupat
** vc = vacant

în care: a, b — coeficienţi orbitali ai atomilor de carbon r şi s, aflaţi pe nivelele energetice m şi n caracterizaţi corespunzător prin energiile Em şi Fn. Indicele N se referă la nivelul energetic conţinînd electronul neîmperecheat. Pentru polimerizarea ionică, ecuaţiile se simplifică, a doua grupă de membri fiind exclusă căci toţi orbitalii sînt sau ocupaţi sau liberi:

$$(\Delta Ers) = 2\left(\sum_{m}^{oc}\sum_{n}^{vc} - \sum_{n}^{oc}\sum_{m}^{vc}\right)\frac{(a_r^m)^2(b_s^n)^2(\Delta\beta)^2}{Fn - Em} \quad [2-14a]$$

Întrucît calculul valorii ΔErs prezintă o deosebită însemnătate pentru numeroase interpretări ale capacităţii de reacţie a monomerilor prin metoda orbitalilor moleculari este necesară clarificarea atentă a sensului fizic al ecuaţiilor [2—14] şi [2—14a]. Pentru exemplificare se utilizează adiţia moleculei de stiren la catena crescătoare a polistirenului într-un proces de polimerizare cationică:

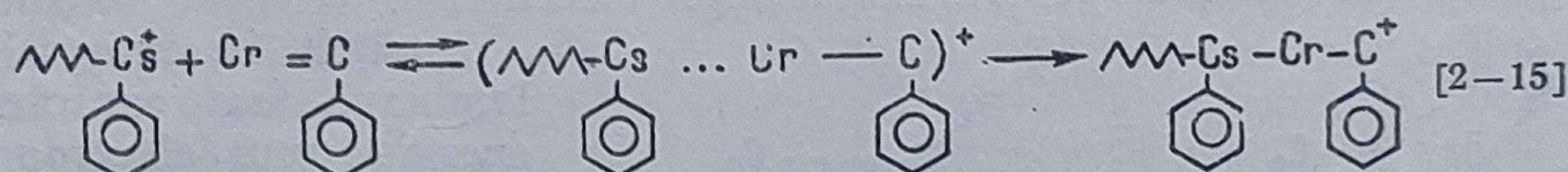


Tabela 45

Schema nivelelor energetice pentru interacţiunile orbitale ce se produc la polimerizarea cationică a stirenului [13]

Nivelele energetice*					
Ion carboniu polistirenic			Stiren monomer		
n	$(a_s^n)^2$	F_n	E_m	$(b_r^m)^2$	m
7	0,0566	−2,101	−2,136	0,0208	8
6	0,1576	−1,259	−1,414	0,1250	7
5	0	−1,000	−1,000	0	6
			−0,662	0,3542	5
4	0,5714	0	+0,662	0,3542	4
3	0	+1,000	+1,000	0	3
2	0,1576	+1,259	+1,414	0,1250	2
1	0,0566	+2,101	+2,136	0,0208	1

* .... orbital „frontal"

$- - \sum_{m}^{OC}\sum_{n}^{VC'}$

$— \sum^{VC}\sum_{n}^{OC}$

Calculele sistemelor π, extremității lanțului și monomerului prin metoda orbitalilor moleculari arată că extremitatea lanțului prezintă 7 nivele energetice pe care se pot deplasa 6 electroni, în timp ce monomerul are 8 nivele pe care se mișcă 8 electroni. Din tabela 45 rezultă schematic sensul ecuației [2—14a] presupunînd că două sisteme π în starea de tranziție se manifestă ca unul singur. Este de presupus că energia de activare necesară realizării acestui proces scade în funcție de ușurința cu care electronii unui sistem sînt capabili să reacționeze cu orbitalii vacanți ai altuia. Cu cît este mai mică diferența dintre energiile electronilor unui sistem și orbitalului vacant al altuia, cu atît interacțiunea este mai puternică și respectiv energia de activare mai redusă.

În cazul folosirii ecuației [2—14] rezultatul se obține în unitățile $-(\Delta\beta)^2/\beta$ unde β — integrala de rezonanță a legăturii $r-s$ din starea de tranziție.

În continuare vom face cîteva considerații cu privire la parametrii numerici ai metodei Hückel pentru sistemele π electronice.

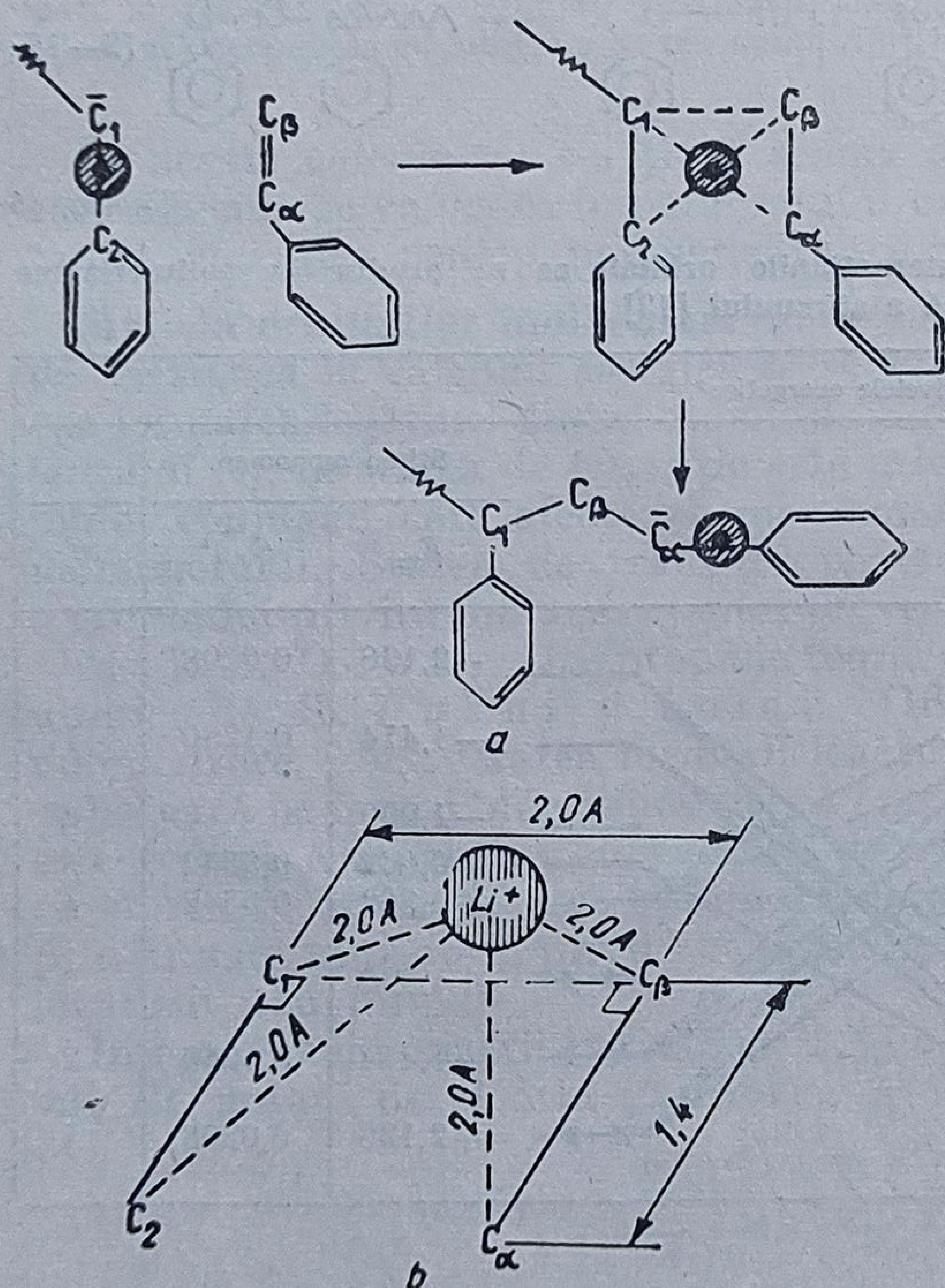


Fig. 45. a) Mecanismul propus pentru creșterea anionică prin intermediul formării complexului; b) geometria complexului stării de tranziție: atomii de carbon C—1, C—2, C—α, C—β sînt coplanari; ionul de Li^+ se găsește la distanța 1,8 Å de centrul unghiului drept format de cei 4 atomi de carbon [13]

Întrucît în integrala coulombiană αx caracterizează energia unui electron izolat din cîmpul atomului ea trebuie privită ca o funcție a electronegativității, hibridizării și stării de valență a atomului, iar pentru moleculă, ca o funcție a atomului. Majoritatea autorilor calculează aceste efecte, exprimînd integrala coulombiană αx prin expresia:

$$\alpha x = \alpha + k_x\beta \qquad [2-16]$$

în care α — integrala coulombiană a atomului de carbon din molecula benzenului sau etenei; β — integrala de rezonanță pentru benzen. Integrala de rezonanță între atomul de carbon și heteroatomul x se exprimă prin:

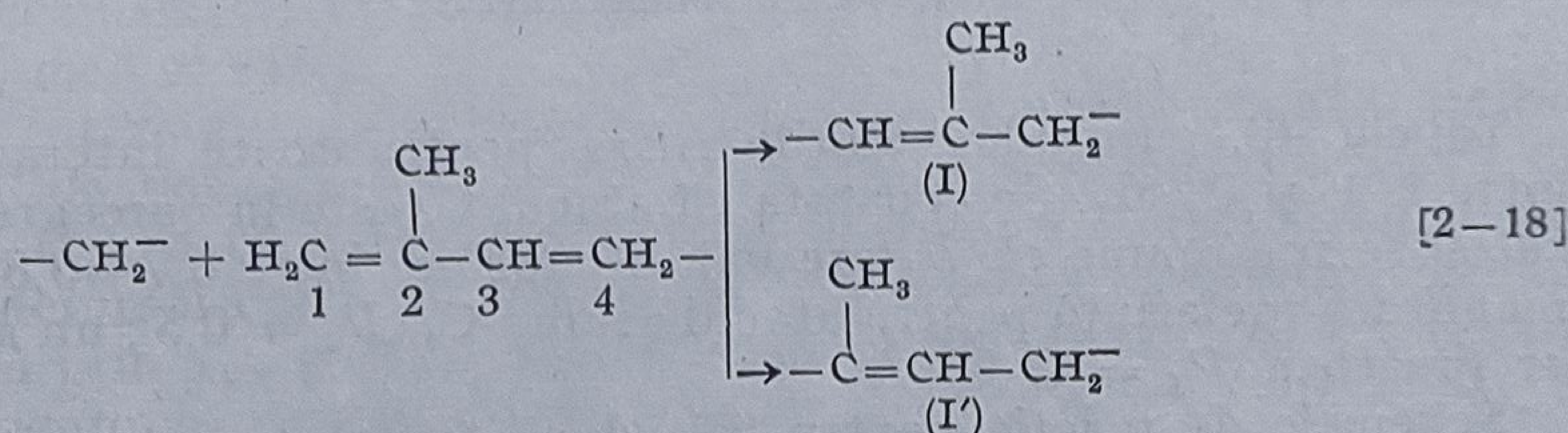
$$\beta c - x = \lambda c - x\beta \qquad [2-17]$$

unde λ — parametru depinzînd de natura legăturii $C-x$.

Capacitatea de reacție a monomerilor în procesul de polimerizare, realizat atît prin mecanisme radicalice cît și ionice, a fost detaliat studiată prin

metoda orbitalilor moleculari pentru etapa creşterii lanţului şi de obicei făcînd abstracţie de mediul în care decurge procesul. Totuşi se cunosc cazuri, cînd s-a luat în considerare şi *contraionul* mediului în explicarea mecanismului de reacţie prin metoda orbitalilor moleculari [22, 23]. Primul sistem astfel cercetat a fost copolimerizarea stirenului (M_1) cu *p*-metilstirenul (M_2) în prezenţa contraionului Li^+ [22]. Cele patru constante ale vitezei absolute de reacţie, atunci cînd copolimerizarea acestui sistem se conduce în tetrahidrofuran se dispun în ordinea : $k_{21} > k_{11} \geqslant k_{22} > k_{12}$, care în mediu hidrocarbonat se modifică, devenind : $k_{21} = k_{11} \geqslant k_{22} = k_{12}$. Starea de tranziţie, reprezentată în figura 45 este predominant influenţată de acţiunea electrostatică (E_Q) care hotărăşte constanta vitezei de copolimerizare în mediu hidrocarbonat. Influenţa sa se diminuează însă sensibil cînd procesul se conduce în prezenţa tetrahidrofuranului şi determinant devine termenul ΔErs.

Concluziile obţinute prin acest studiu au stat la baza explicării microstructurii polimerilor izoprenului şi butadienei obţinuţi pe cale ionică. Interpretarea acestora prin metoda orbitalilor moleculari, pleacă de la calculul probabilităţilor formării a două tipuri de extremităţi a lanţului macromolecular :



[2—18]

Structura I rezultă prin atacul monomerului asupra C_4, iar I' asupra C_1. Probabilităţile corespunzătoare sînt P_I şi $P_{I'}$, pentru care este valabilă ecuaţia :

$$P_I + P_{I'} = 1 \qquad [2—19]$$

Tabela 46

Valorile ΔErs în polimerizarea anionică a izoprenului

Extremitatea atacantă	$\Delta Ers(\delta = 0{,}25)$		
	s	r = 4	r = 1
I_1	1	0,79	0,68
I_2	3	0,84	0,74
I'_1	4	1,20	1,00
I'_2	2	0,96	0,84

$$-C^- + C = \overset{CH_3}{\overset{|}{C}} - C = C \quad (1\ 2\ 3\ 4)$$

P_I: $-C = \overset{CH_3}{\overset{|}{C}} - C^-$ (3 2 1) — I(L = −1,33)

$P_{I'}$: $-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}} = C - C^-$ (2 3 4) — I'(L = −1,61)

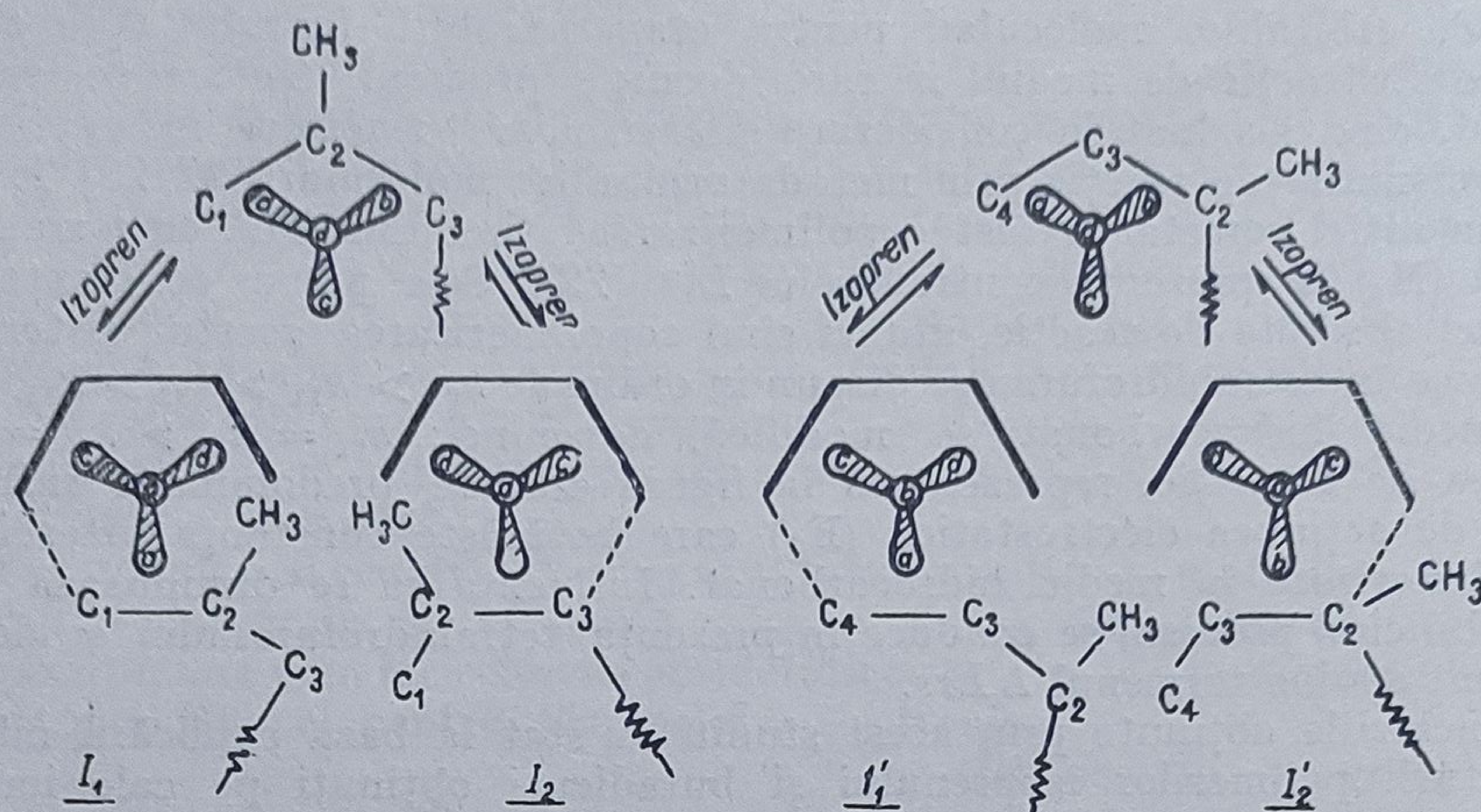


Fig. 46 Mecanismul propus pentru polimerizarea anionică a izoprenului. Stările de tranziție I_1 și I'_1 conduc la microstructura 1,4; starea de tranziție I_2 conduce la microstructura 3,4, iar I'_2, la microstructura 1,2 [13]

Tabela 46, cuprinde valorile ΔErs, pentru toate interacțiunile posibile între I, I′ și C_4, C_1. Se constată că atacul C_4 este în oarecare măsură favorizat și se presupune că P_I are valori cuprinse între 0,7—0,8. Dacă ΔErs nu manifestă preferință pentru atacul asupra C_4, $P_I = 0{,}5$; un avantaj deosebit ar prezenta $P_I = 1$.

Schemele de reacție pentru cele două tipuri de extremități ale lanțului rezultă din figura 46. Probabilitățile corespunzătoare pot fi confruntate cu microstructura observată prin intermediul ecuațiilor din sistemul [2—20]. :

$$\begin{aligned} &\text{Probabilitatea microstructurii } 1{,}4 = P_I(P_I) + P_I(P_{I'_1}) \\ &\text{Probabilitatea microstructurii } 1{,}2 = P_{I'}(P_{I'_2}) \\ &\text{Probabilitatea microstructurii } 3{,}4 = P_I(P_{I_2}) \end{aligned} \qquad [2-20]$$

Rezultate asemănătoare s-au obținut pentru structura polibutadienei și pentru capacitățile de reacție relative ale butadienei și izoprenului [23].

2.4. INTERACȚIUNEA MONOMER-MEDIU ÎN PROCESUL DE POLIMERIZARE [24–34]

Transformarea monomerului M, în polimerul P, poate fi reprezentată prin :



$$M \rightarrow R^* \rightarrow P \qquad [2-21]$$

unde R* — sînt produse intermediare active (lanțuri în creștere). Această reprezentare nu exprimă însă interacțiunea lui M, R*, P cu mediul, care se

produce întotdeauna în sistemele reale. Din acest motiv, o exprimare generalizată a transformării monomerului în polimer, luînd în considerare și interacțiunile corespunzătoare cu mediul este:



$$M(X)_i \rightarrow R(X)_j \rightarrow P(X)_k \qquad [2-22]$$

în care X, exprimă particulele mediului ce interacționează cu moleculele monomere, centrele active ale lanțurilor în creștere și cu unitățile structurale ale polimerului format; $i, j, k \geqslant 0$.

În cazul cînd interacțiunea chimică dintre monomer și particulele mediului determină creșterea vitezei absolute de transformare, sau doar a vitezei relative ea poartă denumirea de activare chimică, iar monomerul respectiv chimic activat.

Activarea chimică a monomerului se poate produce prin efecte intra-, intermoleculare, sau mixte.

Prezența în sistem a particulelor X, aflate în interacțiune cu monomerul, nu influențează doar capacitatea de reacție a acestuia, ci poate determina, apariția unui nou centru activ, capabil să rețină particule X, de unde rezultă posibilitatea modificării capacității de reacție a catenelor în creștere și favorizării unor mecanisme de polimerizare ce nu caracterizează monomerul inițial, aflat în mediul inert.

De asemenea interacțiunile particulelor X cu monomerul inițial și unitățile structurale ale polimerului format modifică sensibil energia liberă de polimerizare. Astfel, dacă potențialul chimic al unităților structurale, componente ale macromoleculei și moleculelor monomere în prezența mediului X se notează prin μ_{PX} și M_{MX}, modificarea potențialului chimic în procesul de polimerizare se exprimă prin ecuația:

$$\Delta\mu = \Delta\mu_{PX} - \Delta\mu_{MX} = \mu_P - \mu_M + \Delta\overline{G}_X = \Delta\mu_0 + \Delta\overline{G}_X \qquad [2-23]$$

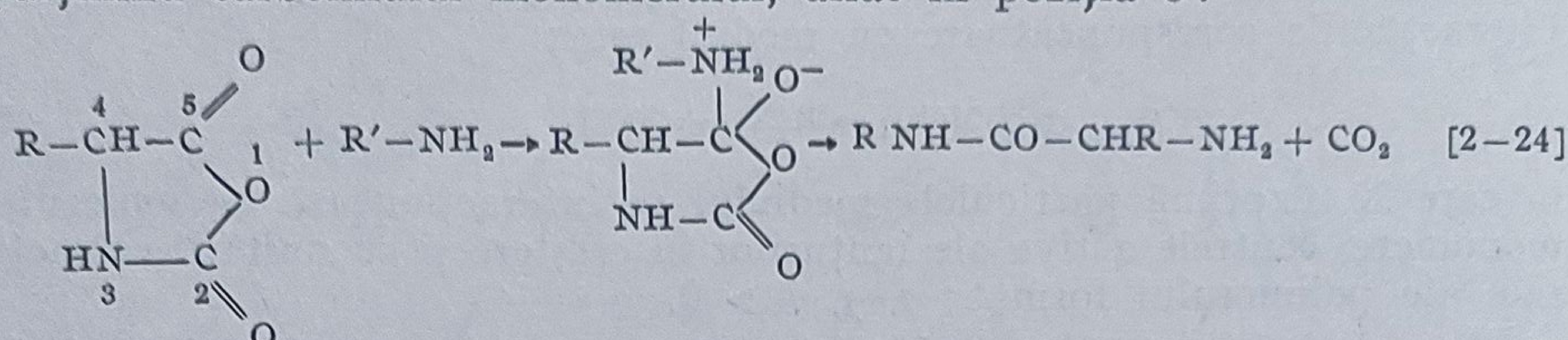
în care: μ_P, μ_M și $\Delta\mu_0$ sînt potențialele chimice ale polimerului, monomerului și respectiv variația potențialului chimic pentru procesul de polimerizare realizat în mediu inert; $\Delta\overline{G}_X$ — diferența energiilor libere ale interacțiunilor X cu unitățile structurale ale polimerului și monomerului.

2.4.1. Activarea chimică a monomerilor prin efecte intramoleculare

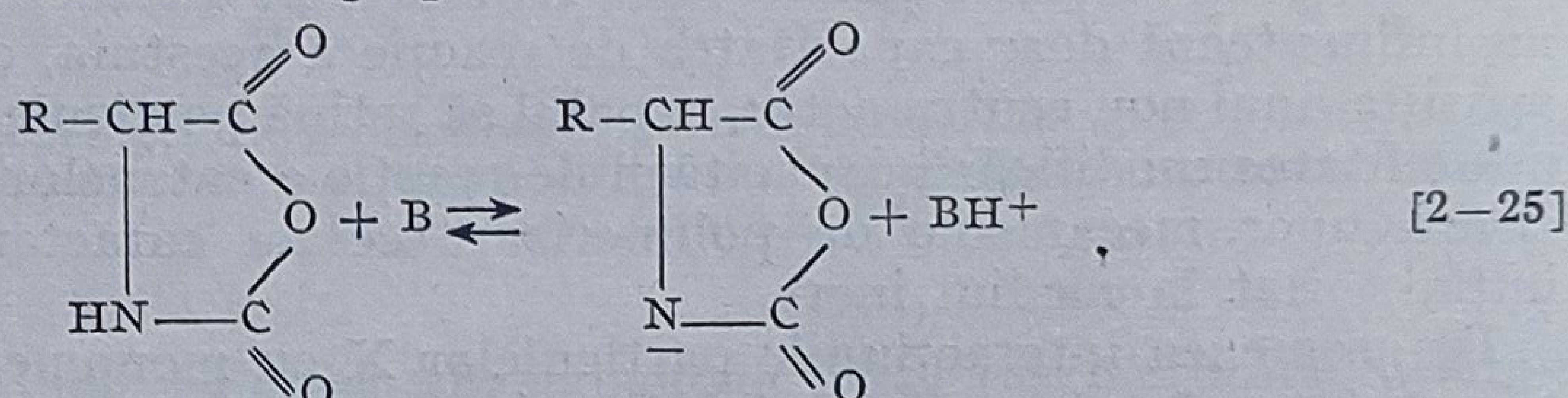
Un exemplu caracteristic în care se manifestă efectul intramolecular, constînd în redistribuirea densității electronice pe legături interne ale monomerului sub acțiunea particulelor de mediu X, poate fi considerată polimerizarea N-*carboxianhidridelor*, conducînd la formarea *polipeptidelor*. Mecanismul acestei reacții a fost cercetat de către M. Szwarc [26].

N-*carboxianhidridele*, polimerizează ușor în prezența bazelor (amine, alcali, alcoolați alcalini ai metalelor etc.). Lucrînd în prezența aminelor

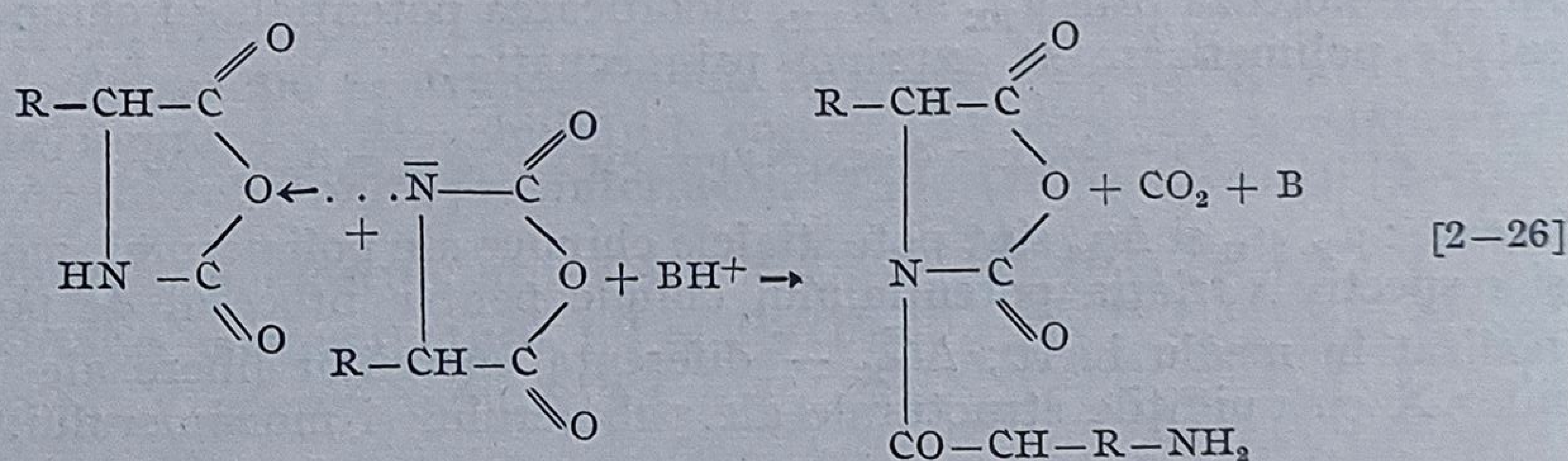
primare are loc atacul nucleofil al grupei aminice asupra carbonului aparţinînd carbonilului monomerului, aflat în poziţia 5:



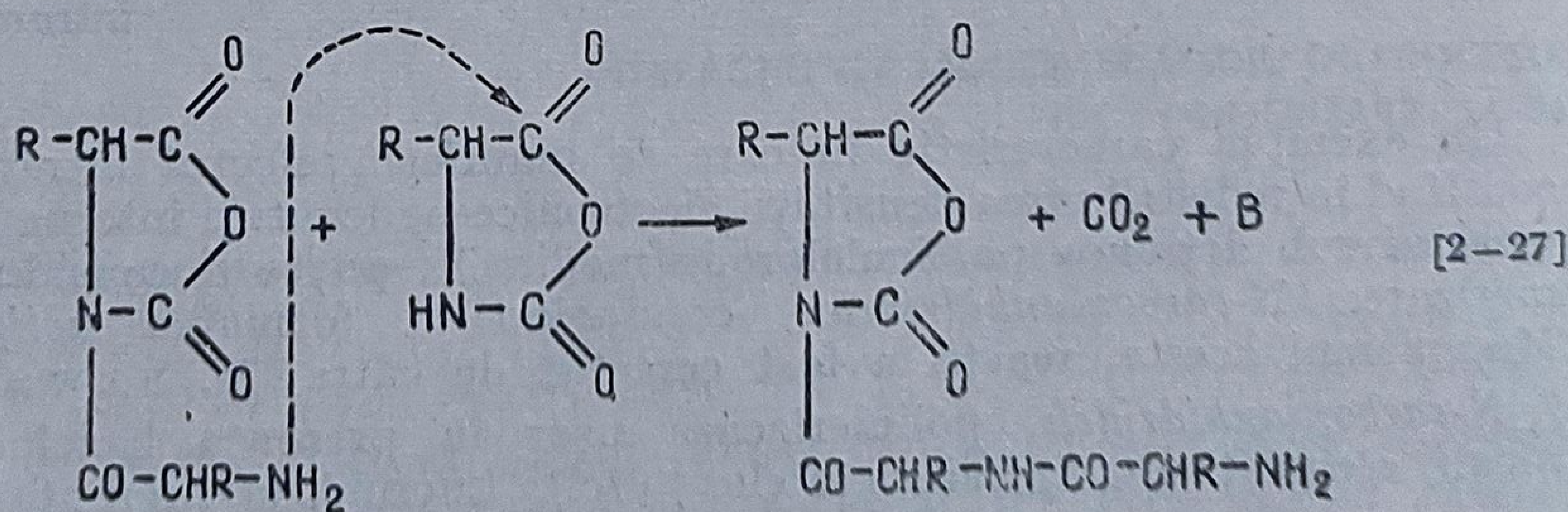
Creşterea lanţului se produce similar, dar cu participarea grupei aminice de la capătul lanţului macromolecular. Această schemă nu explică însă datele obţinute la polimerizarea iniţiată cu amine secundare, sau baze puternice. C. H. Bamford şi H. Block au propus în 1961 un alt mecanism, bazat pe accepţiunea că în prezenţa unor baze suficient de puternice, monomerul există în două forme [27]:



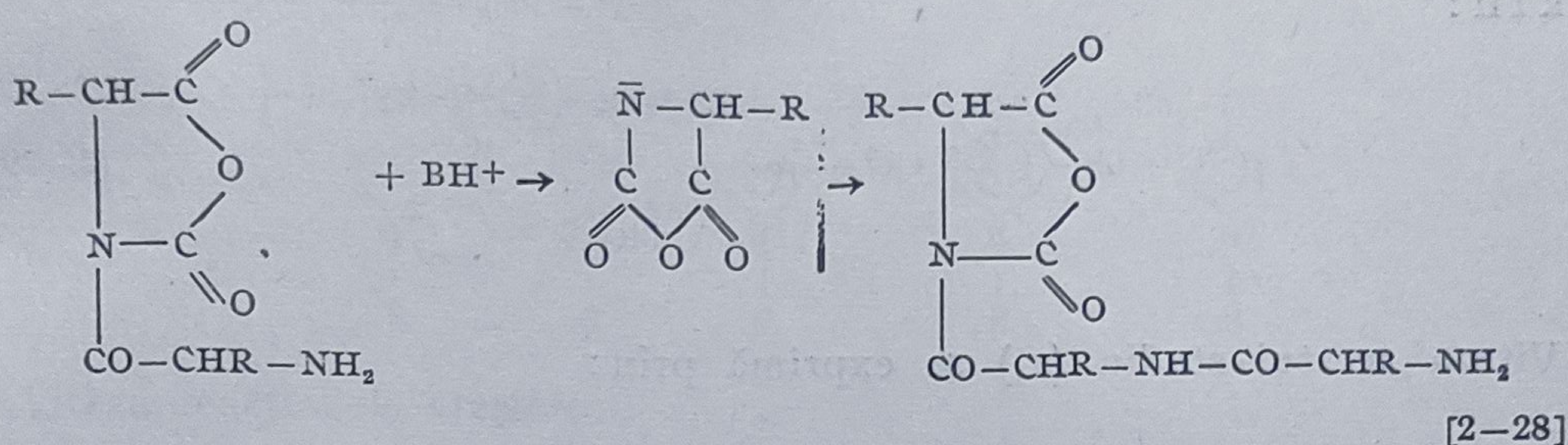
În acest caz, iniţierea se produce atît prin forma ,,normală'' cît şi prin cea ionizată a monomerului:



rezultă un dimer bifuncţional, a cărui grupă aminică finală atacă şi se adiţionează în mod similar molecula monomeră iniţială:



Pe de altă parte și ciclul poate fi atacat de către monomerul ionizat:

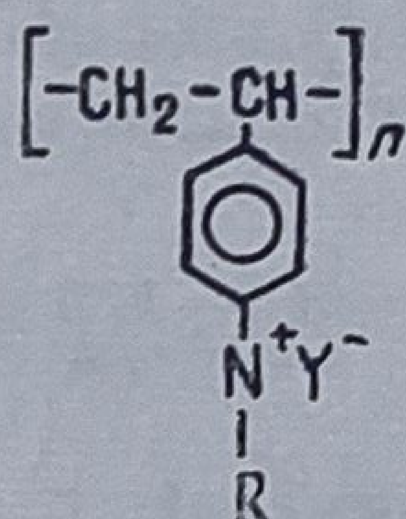


[2—28]

Utilizarea inițiatorilor cu atomi de carbon marcați C^{14} a permis confirmarea acestui mecanism de reacție și a probat în special că în prezența aminelor tari creșterea lanțului, se realizează de preferință după reacția [2—28].

Un alt caz interesant este acela al sistemelor în care rezultă legături suficient de stabile *monomer-activator* [30—34].

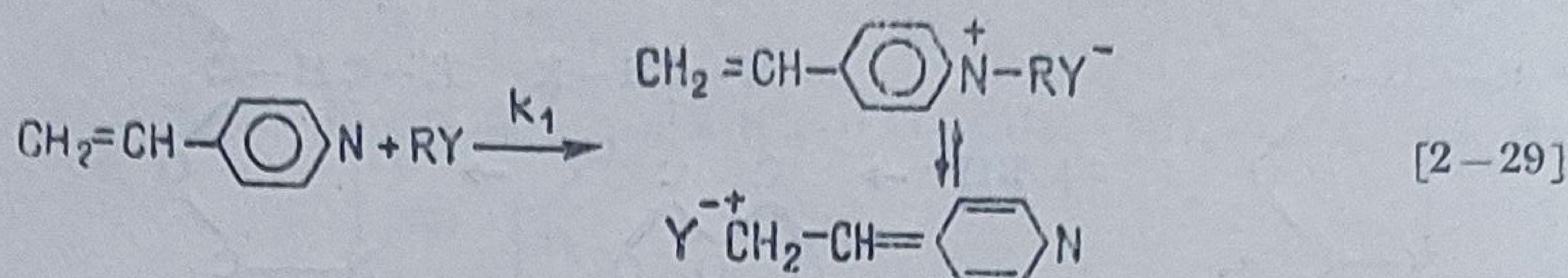
Astfel, prin reacția 4-*vinil-piridinei* cu *halogenalchilii*, după M e n ș u t k i n, realizată în medii organice (benzen, nitrobenzen, acetonitril, dimetilsulfoxid, propenilcarbonat, metanol) la temperaturi de —5°C, rezultă substanțe macromoleculare amorfe cu formula generală:



ca rezultat al *polimerizării spontane* a 4-*vinilpiridinei*. La un exces de monomer, formarea polimerului încetează odată cu consumarea halogenalchilului, iar în sistem rămîne 4-vinilpiridină nereacționată. Această comportare evidențiază legătura dintre formarea sării și procesul de polimerizare, arătînd că sistemul cuprinde doar moleculele monomere care au suferit reacția M e n ș u t k i n. Inhibitorii radicalici puternici, de natura benzochinonei, difenilpicrilhidrazilului, N-oxizilor, nu frînează procesul, nu influențează vîscozitatea polimerilor, ceea ce permite excluderea eventualei desfășurări radicalice a reacției.

Conducînd reacția vinilpiridinei și bromurii de etil în mediu de acrilonitril sau stiren, rezultă polimeri ce nu conțin unități structurale poli(acrilonitrilice) sau stirenice, monomerii corespunzători îndeplinind rol de solvenți și nu de agenți de copolimerizare. Aceasta permite eliminarea ipotezei cu privire la polimerizarea după mecanisme anionice sau cationice obișnuite. Rezultă că polimerizarea 4-vinilpiridinei în aceste condiții se pro-

duce după un mecanism specific, avînd la bază reacţia lui Menşutkin:



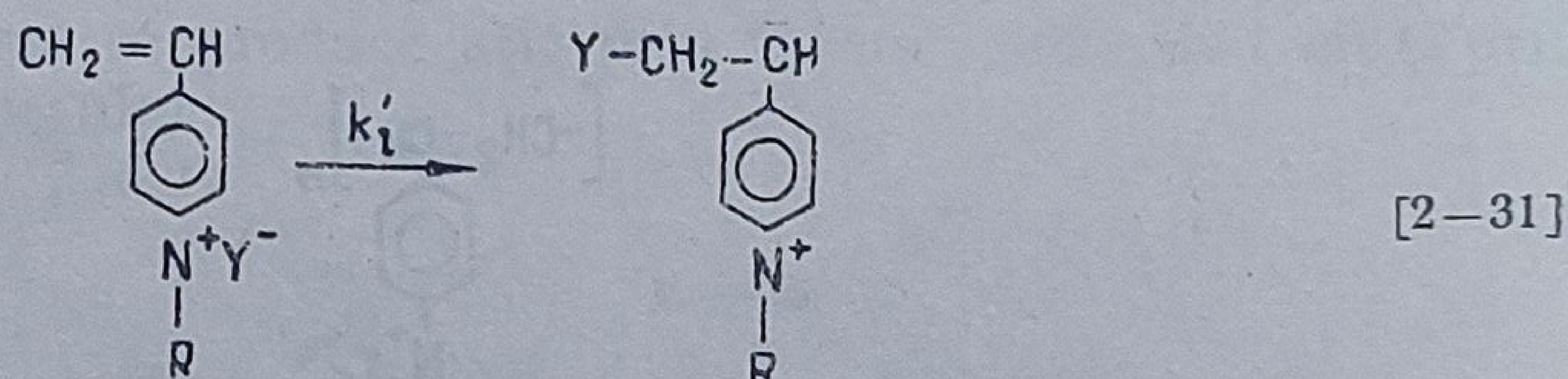
[2–29]

Viteza acestui stadiu (v_1) se exprimă prin:

$$v_1 = -\frac{dx}{dt} = k_1 x^2 \quad [2-30]$$

în care x — concentraţia 4-vinilpiridinei şi halogenurii de alchil, care pentru simplificare s-au considerat egale.

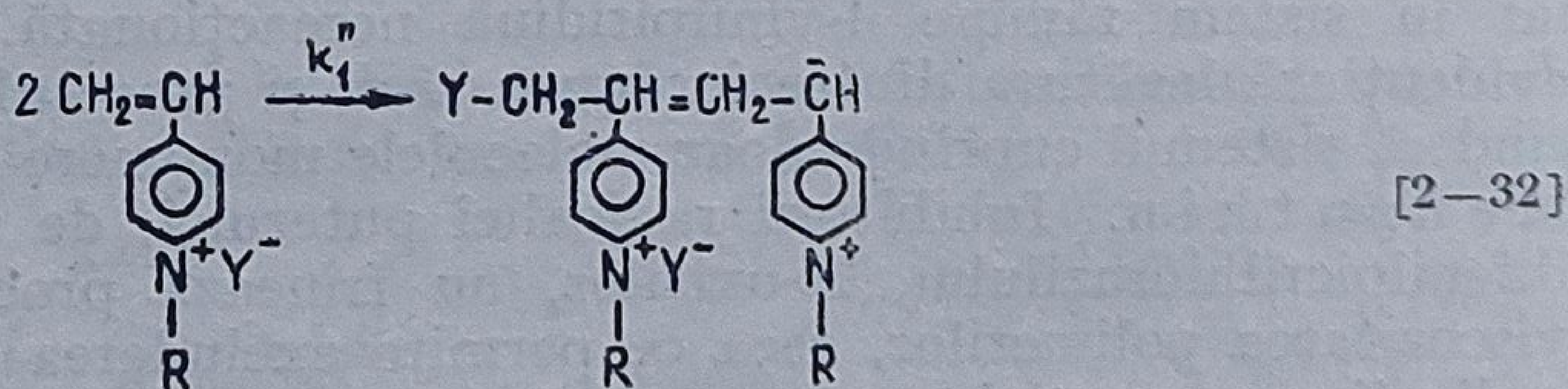
Rezultă o moleculă monomeră tip sare şi datorită apariţiei unei încărcări pozitive la atomul de azot are loc deplasarea puternică a electronilor π aparţinînd dublei legături în sensul ciclului piridinic, însoţită de creşterea puternică a caracterului electrofil. Monomerul activat adiţionează simplu chiar agenţi nucleofili slabi. Rolul unui asemenea agent îl îndeplineşte anionul:



[2–31]

Această reacţie se defineşte prin iniţiere monomoleculară [24].

O altă cale, ipotetică de formare a *zwitterionului* este iniţierea bimoleculară:



[2–32]

Viteza iniţierii monomoleculare se exprimă prin:

$$v_1' = k_1' m \quad [2-33]$$

iar a celei bimoleculare este:

$$v_1'' = k_1'' m^2 \quad [2-34]$$

k_1', k_1'' — constantele respective; m — concentraţia monomerului activat chimic. Reacţia de creştere este:

$$[-CH_2-\underset{\underset{\underset{R}{|}}{N^+Y^-}}{\underset{|}{C_6H_4}}{CH}-]_x-CH_2-\underset{\underset{\underset{R}{|}}{N^+}}{\underset{|}{C_6H_4}}{\bar{C}H} + CH_2=\underset{\underset{\underset{R}{|}}{N^+Y^-}}{\underset{|}{C_6H_4}}{CH} \xrightarrow{k_2} [CH_2-\underset{\underset{\underset{R}{|}}{N^+}}{\underset{|}{C_6H_4}}{CH}-]_{x+1}-CH_2-\underset{\underset{\underset{R}{|}}{N^+}}{\underset{|}{C_6H_4}}{\bar{C}H} \quad [2-35]$$

Viteza reacţiei de creştere:

$$v_2 = -\frac{dm}{dt} = k_2nm \quad [2-36]$$

k_2 — constanta vitezei de reacţie; n — concentraţia lanţurilor în creştere.

Cercetarea cineticii polimerizării în funcţie de natura halogenalchilului şi polaritatea mediului, a arătat că polimerizarea se accelerează cu creşterea mobilităţii halogenului din halogenura de alchil, prin scăderea lungimii radicalului hidrocarbonat, sau trecerea de la solvenţi slab polari la cei cu constantă dielectrică ridicată.

Principial identic, decurge polimerizarea şi copolimerizarea heterociclurilor aromatice complex legate, bazată pe deschiderea nucleului. Astfel, încălzirea topiturilor complecşilor piridinei şi chinolinei la temperaturi depăşind 350 °C, respectiv 250 °C în prezenţa *activatorilor protonici* (HPO_3, H_2O, clorhidraţi de piridină sau chinolină) conduce la formarea compuşilor macromoleculari termostabili, paramagnetici, ce pot fi exprimaţi prin structurile:

$$[=CH-CH=CH-CH=CH-N=]_x \quad [2-37]$$

polipiridină

$$[=CH-CH=CH-C_6H_4-N=]_x\ [=CH-CH=CH-C_6H_4-N=]_y \quad [2-38]$$

polichinolină

Studii cinetice indică ca cel mai probabil mecanism de reacţie următorul [35, 36]:

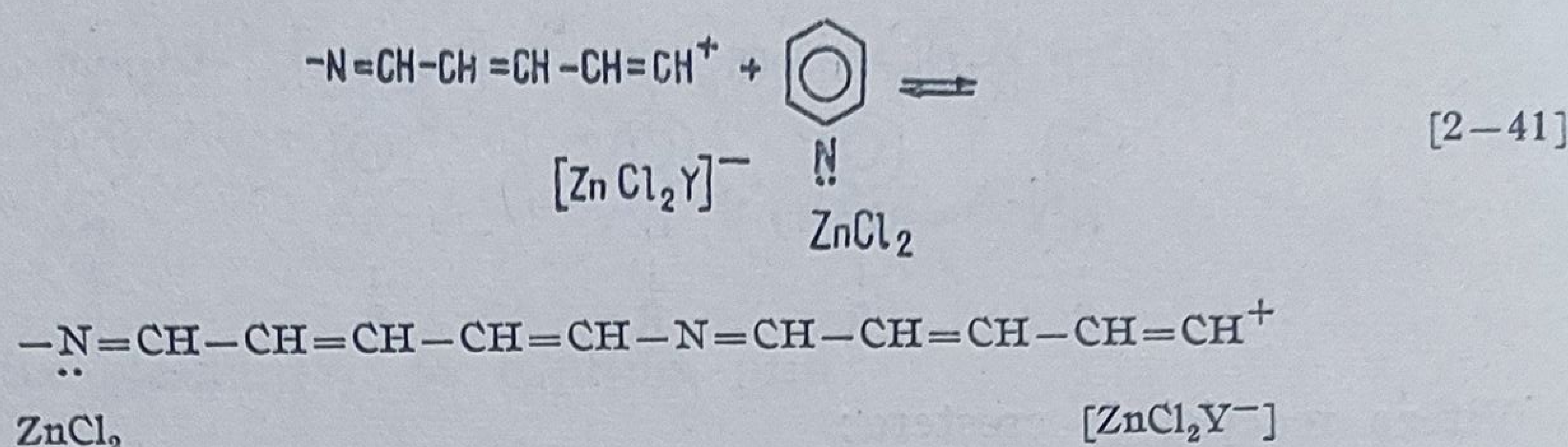
$$\underset{\underset{ZnCl_2}{\ddot{N}}}{C_5H_5N} + HY \rightleftharpoons \underset{\underset{H}{N^+[ZnCl_2Y]^-}}{C_5H_5} \longrightarrow \underset{[ZnCl_2Y]^-}{HN=CH-CH=CH-CH=CH^+} \quad [2-39]$$

(Pentru simplificare în această reacţie s-a luat în considerare un singur nucleu piridinic legat la clorura de zinc din complexul):

$$(Pi)_2ZnCl_2 \text{ sau în cazul chinolinei } Q_2ZnCl_2 \quad [2-40]$$

Pi = *piridină*; Q = *chinolină*

Creşterea lanţului se realizează prin acţiunea cationului de carboniu din complexul piridinei sau chinolinei cu sarea minerală:

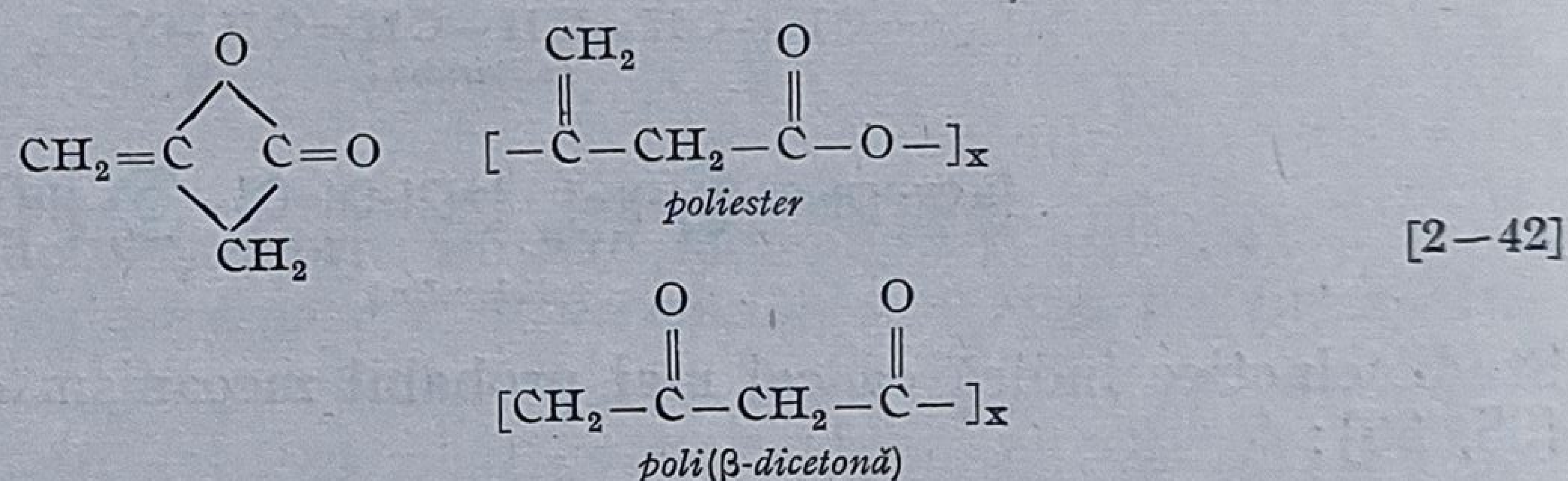


La sfîrşitul reacţiei polimerul poate fi separat din combinaţia complexă în soluţii de acizi minerali concentraţi prin precipitare cu apă.

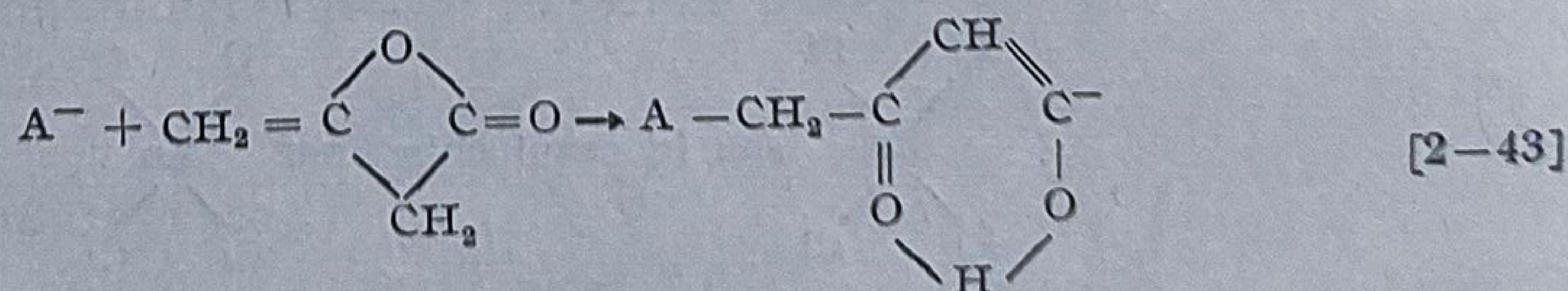
Se observă că reacţia de creştere a lanţului este reversibilă şi deci la o temperatură dată în sistem se instaurează un grad de conversie determinat de concentraţia la echilibru a complexului monomer.

Polimerizarea piridinei şi chinolinei prin deschiderea ciclului nu se poate realiza în absenţa complecşilor ceea ce denotă că activarea chimică a acestor monomeri permite obţinerea unor compuşi macromoleculari de tip nou, imposibil de obţinut în condiţii de sinteză obişnuite.

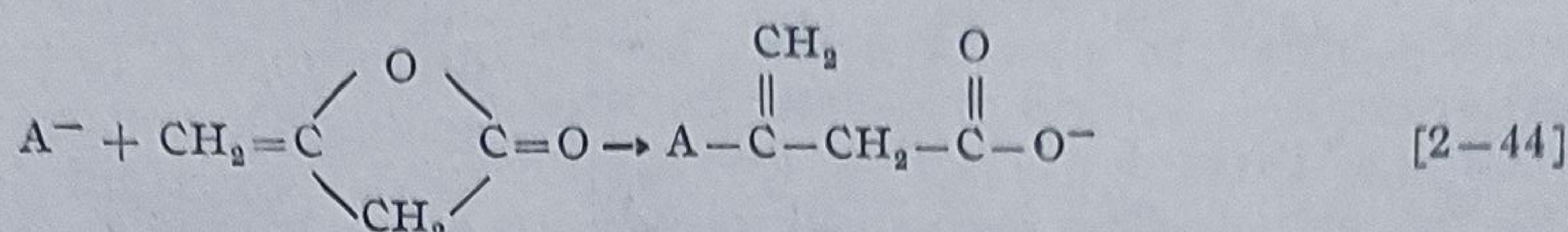
În sfîrşit, interacţiunea monomerilor şi lanţurilor în creştere cu particulele mediului poate influenţa structura unităţilor viitorului polimer. Este posibil, ca un asemenea efect să se manifeste la polimerizarea dicetenei iniţiată cu magneziu metalic [37]. Se cunoaşte că funcţie de natura activatorului şi condiţiilor de lucru, *dicetena* poate polimeriza fie ca *poliester* [38], fie ca *poli*(β-*dicetonă*) [39]:



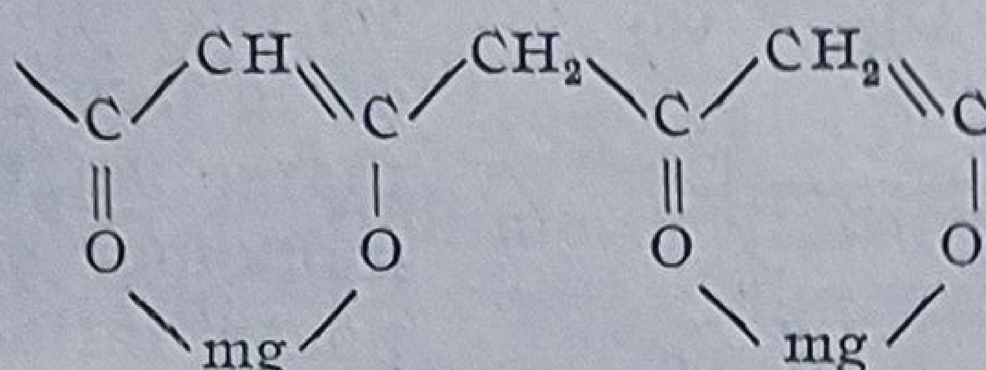
Prin interacţiunea dicetenei cu magneziu se formează substanţe capabile să iniţieze polimerizarea anionică a dicetenei, rezultînd un copolimer în care raportul unităţilor structurale poliesterice şi poli(β-dicetenice) este 1:1. Structura fiecărei unităţi este determinată de atacul nucleofil al grupei vinilice aparţinînd monomerului, exercitat asupra anionului în creştere:



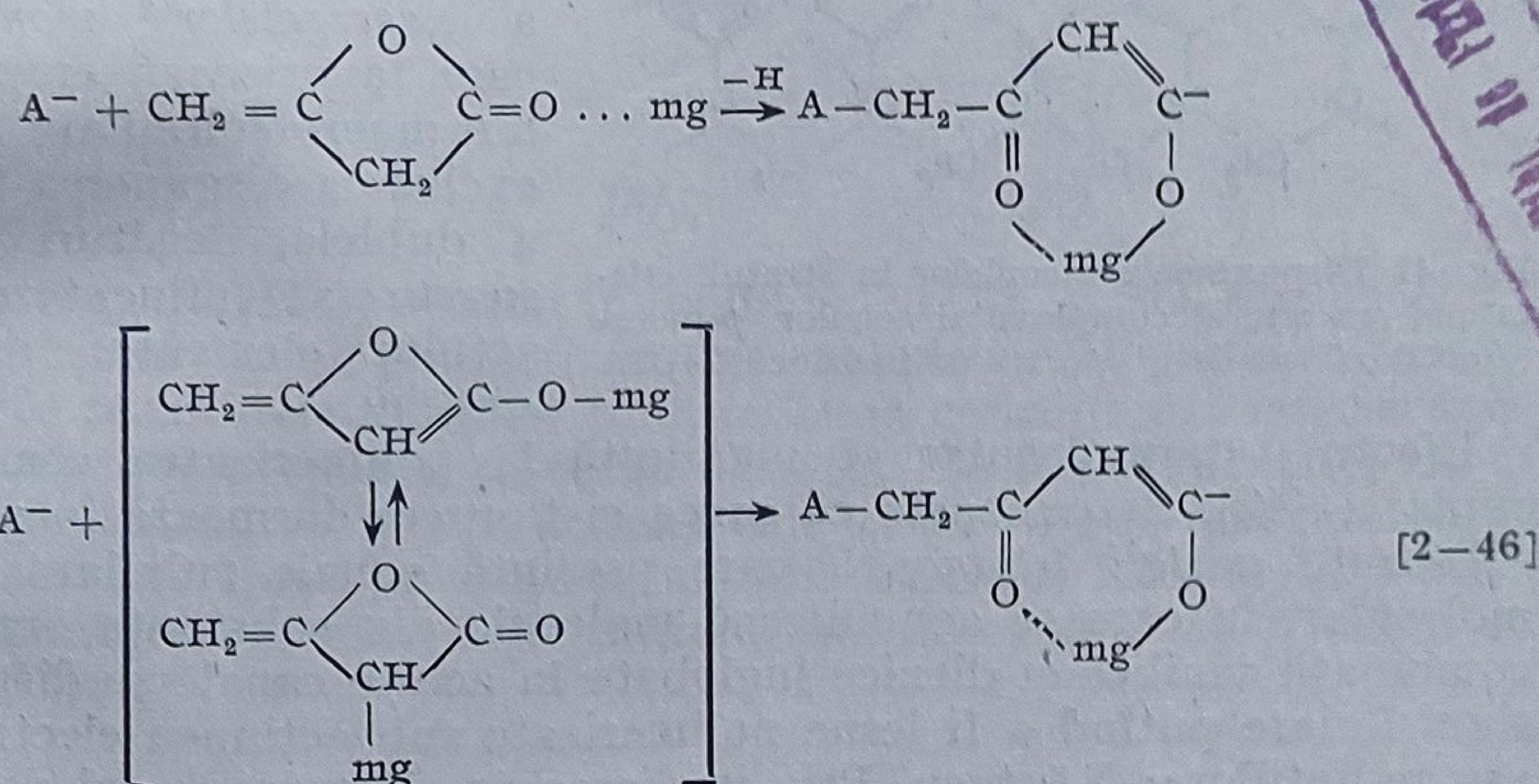
sau



Totuşi cînd polimerizarea se realizează utilizînd magneziu metalic fin dispersat şi în exces, reacţia se produce cu separare de hidrogen şi formare de *polichelat*:



care prin tratare cu acid se transformă în *poli*(β-*dicetonă*). Se crede că în acest caz participă la polimerizare molecule de monomer la care se află fixat magneziul, după una din reacţiile:



Anionul chelat este mai stabil decît anionul format prin reacţia [2—44] şi de aceea procesul manifestă preferinţe în direcţia creerii unităţilor chelatice β-dicetonice. Cu alte cuvinte noul monomer, rezultat prin interacţiunea dicetenei cu magneziul este chimic activat pentru formarea *poli*(β-*dicetonei*).

2.4.2. Activarea chimică a monomerilor prin efecte intermoleculare

Interacţiunea chimică a monomerului cu particulele mediului constă uneori în modificarea caracterului legăturilor intermoleculare dintre particulele reactanţilor, însoţită de schimbul distribuţiei şi orientării lor reciproce.

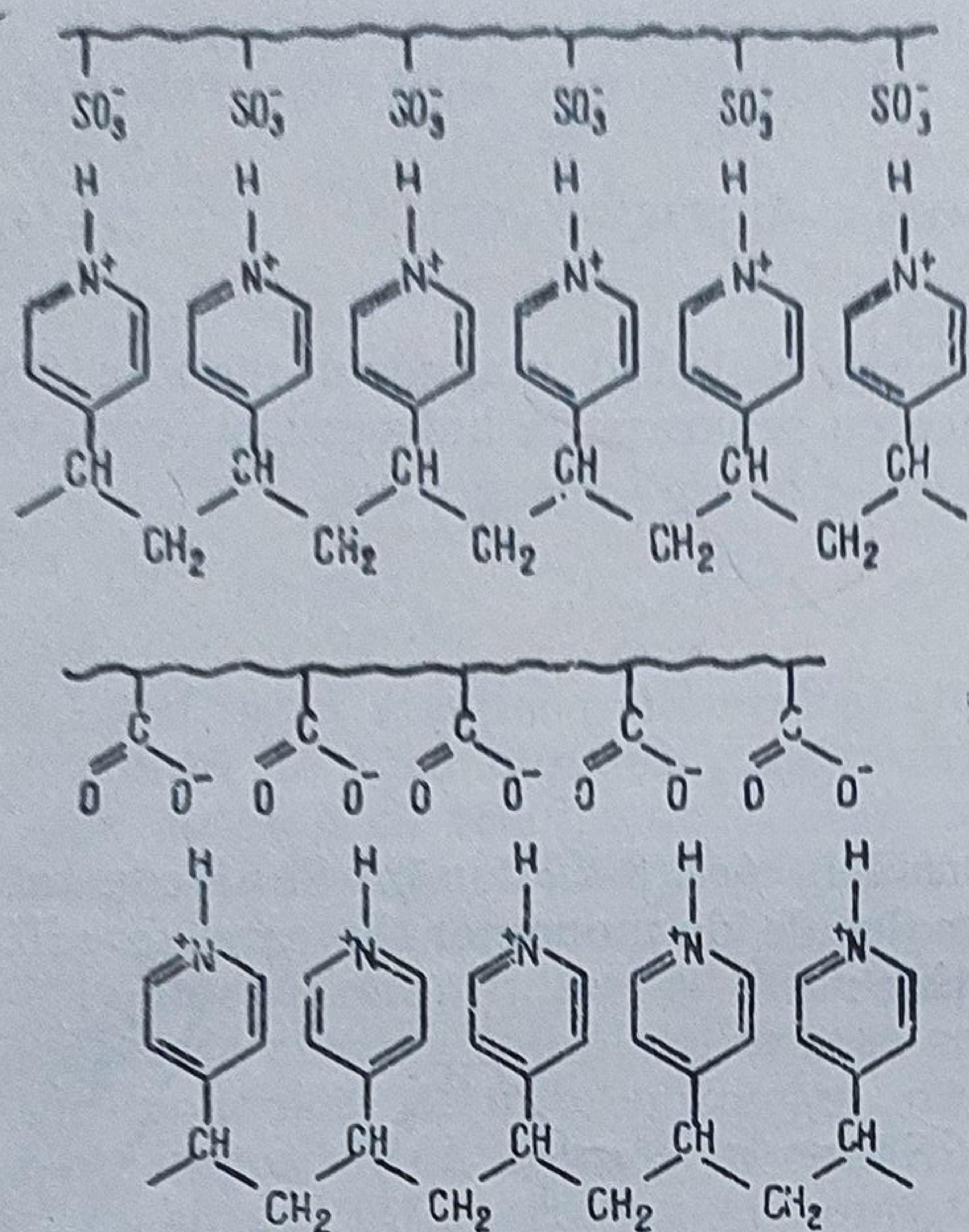


Fig. 47 Dispunerea moleculelor în stratul cristalului smectic al complexului acizilor *p*-metacriliiloxibenzoic şi *p*-metiloxibenzoic [24].

Spre a ilustra efectul interacţiunii intermoleculare se poate utiliza drept model iniţierea polimerizării *acidului p-metacriloxibenzoic* iniţiată de peroxidul de benzoil, în mediu de acid *p*-cetiloxibenzoic [40]. Cu monomerul şi mediul de reacţie în raporturi echimoleculare, la temperaturi de 87—133° rezultă *cristali smectici* lichizi, a căror structură se dă în figura 47. Este evident că formarea legăturilor de hidrogen între monomer şi mediul de reacţie nu poate influenţa direct reactivitatea monomerilor din grupa vinilică. Accelerarea polimerizării şi creşterea masei moleculare este condiţionată de formarea în sistem a ,,*agregatelor*'' *monomere labile*, care favorizează creşterea lanţurilor macromoleculare [41]. Nu este exclus ca dispunerea ,,organizată'' a dublelor legături în *straturile smectice* să influenţeze mecanismul actului elementar de creştere a lanţului.

Efectul intermolecular se manifestă la polimerizarea combinaţiilor de cuplare. [42]. Se cunoaşte că ureea şi tioureea formează în prezenţa unor substanţe *cristali tetragonali* care prezintă canale tubulare cu diametru molecular, în care se acumulează molecule din substanţa organică. Unele combinaţii vinilice şi dienice înglobate în aceste canale se dispun în succesiuni liniare putînd a fi lesne polimerizate sub acţiunea electronilor rapizi sau radiaţiilor γ, Röntgen. Prin iradierea cu electroni rapizi a combinaţiilor ocluzionate ale 1,3 butadienei cu ureea sau a 2,5 butadienei cu tioureea se obţin cristali corespunzători poli (1,4 *trans*butadienei), deşi polimerizarea obişnuită a acestor monomeri, activată de radiaţii, conduce întotdeauna la compuşi steric neregulaţi. Slabele acţiuni van der Waals cu pereţii canalelor nu pot determina redistribuiri importante ale densităţii electronice în moleculele monomere. Din acest motiv polimerizarea prin adiţie 1,4 *trans* a dienelor înglobate trebuie pusă în primul rînd pe seama efectului intermolecular.

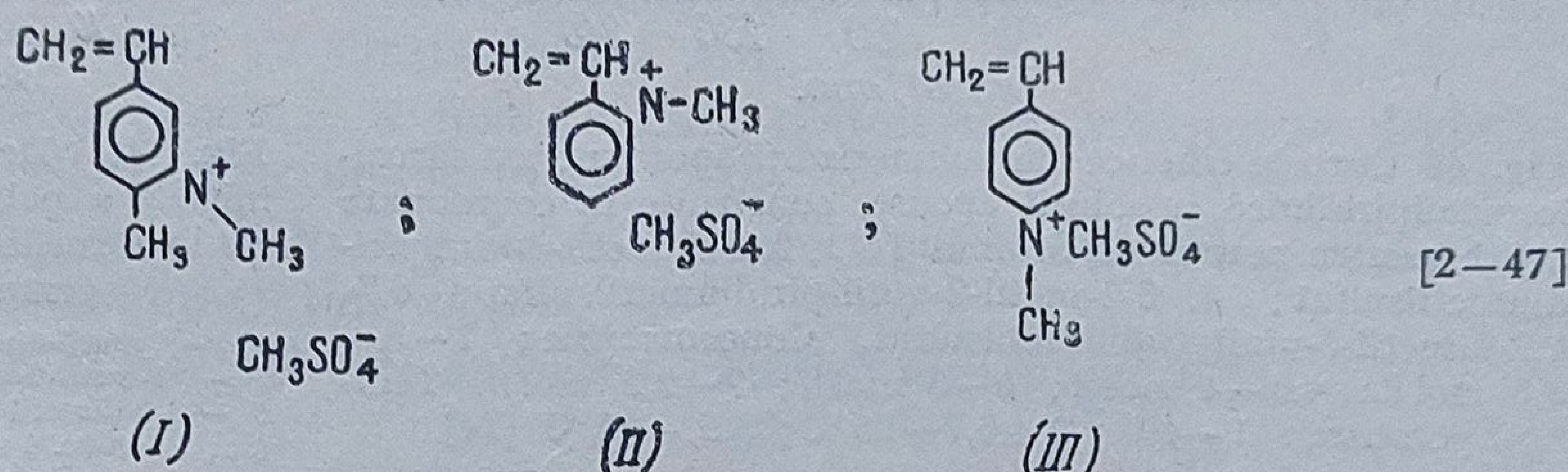
2.4.3. Activarea chimică a monomerilor prin efecte mixte intra- şi intermoleculare. Matriţe macromoleculare

Adesea efectele intra- şi intermoleculare concurează simultan în procesul de activare chimică.

S-a arătat deja că sărurile cuaternare ale 4-vinilpiridinei şi halogenal-

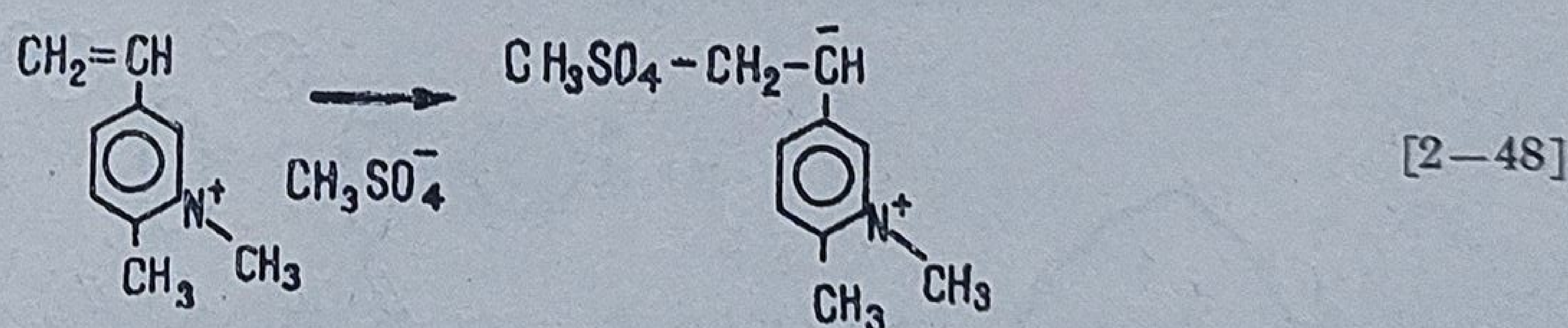
chililor polimerizează spontan în medii organice în „*statuu nascendi*". Conform mecanismului descris este de așteptat ca sărurile cuaternare de amoniu ale vinilpiridinelor, conținînd dubla legătură în poziția 5 sau 3 — mai puțin polarizate —, trebuie să prezinte tendințe reduse de polimerizare. În adevăr polimerizarea prin interacțiunea 2 metil-5 vinilpiridinei cu bromura de etil, iodura de metil, dimetilsulfatul în solvenți organici (acetonă, etilacetat, etc.) nu se produce. Sărurile 4- sau 2-vinilpiridinei ale căror anioni prezintă caracter nucleofil redus, la temperaturi scăzute și în solvenți organici, se obțin de asemenea în formă monomeră; asemenea monomeri polimerizează spontan în soluții apoase concentrate.

V. A. Karghin și colab. [32, 43, 44] au studiat polimerizarea spontană a 1,2-dimetil-5-vinilpiridinmetilsulfatului (I), 1-metil-2-vinilpiridinmetilsulfatului (II) și 1-metil-4-vinilpiridinmetilsulfatului în apă (III):



[2—47]

și au găsit că CO_2, $NaHCO_3$ — aflat în echilibru cu CO_2 și SO_2 sînt puternici inhibitori ai acestui tip de polimerizare; se exclude astfel posibilitatea inițierii radicalice rezultatele obținute fiind în bună concordanță cu mecanismul anionic anterior propus și discutat (ecuația [2—32]). E de așteptat ca viteza formării centrilor activi pe această cale să fie cu atît mai intensă cu cît dubla legătură este mai puternic polarizată. În cazul 1,2 dimetil-5-vinilpiridinmetilsulfatului (I) reacția de inițiere este de ordinul I, în acord cu ecuația [2—32]:



[2—48]

Curbele cinetice ale polimerizării în soluții apoase concentrate (peste 2,5 mol/l) pînă la valori ale gradului de conversie apropiate de unitate, se încadrează bine în coordonate ale reacțiilor de ordinul I (Fig. 48) ceea ce atestă că reacția globală, în raport cu monomerul, este tot de ordinul I. Totuși, viteza inițială de transformare scade brusc prin diminuarea concentrației inițiale în monomer, deși în reacții de ordinul I acest parametru nu este o funcție de concentrație. În același timp se constată o micșorare puternică a vîscozității, deci a masei moleculare, a polimerilor. Curioasă este și dependența vitezei de polimerizare de temperatură și masa moleculară, curbele prezentînd cîte un maxim (Fig. 49, 50).

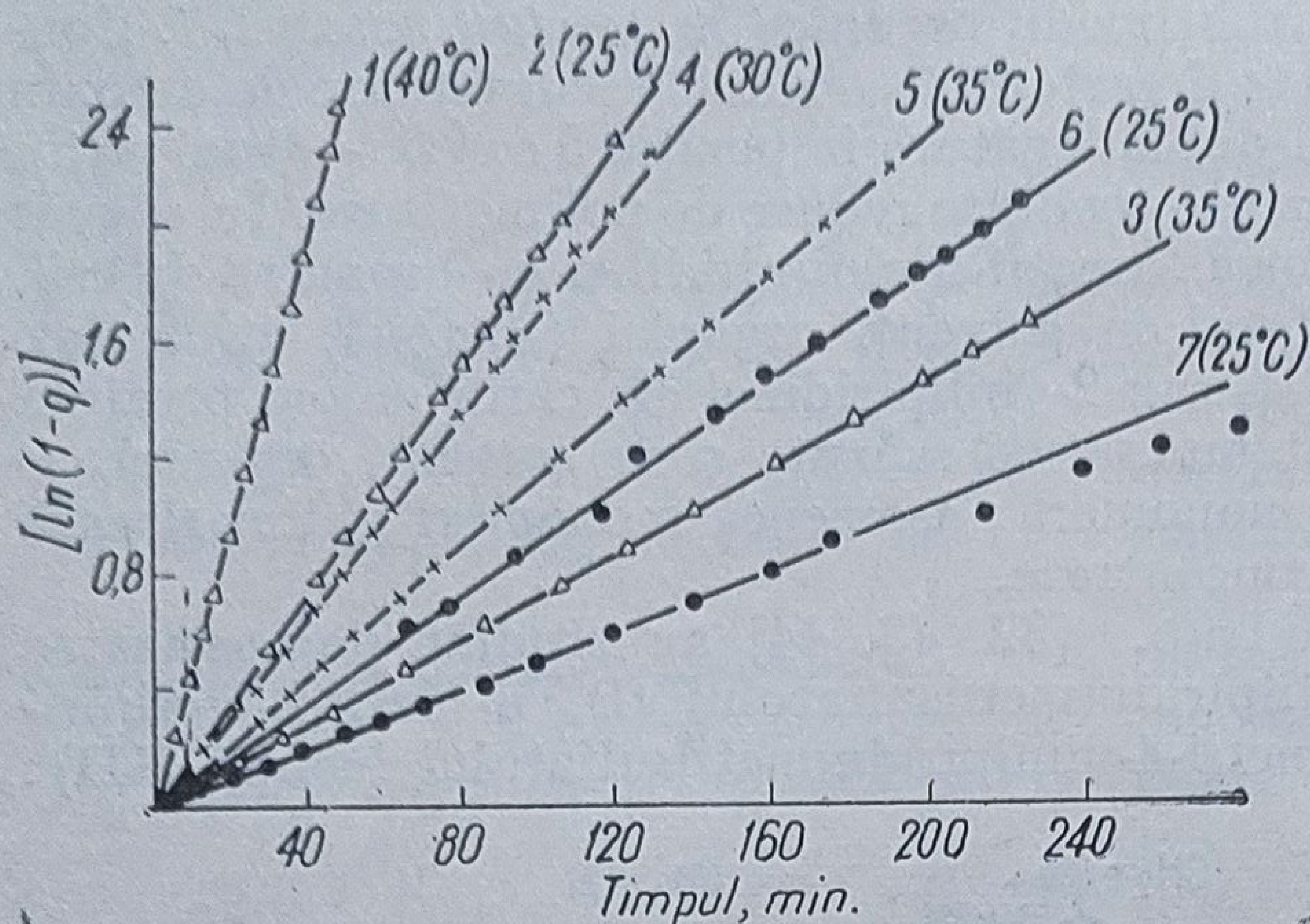


Fig. 48 Curbele cinetice ale polimerizării spontane ale sărurilor vinilpiridinice, în soluţii apoase, construite în coordonate tipice pentru reacţii de ordinul I: 1, 2, 3-1 metil-4-vinilpiridinmetilsulfat; 4, 5-1-metil-2-vinil-piridinmetilsulfat; 6,7-1,2-dimetil-5-vinilpiridinmetilsulfat. Concentraţiile: 1—3—3,5 mol/l; 4,5—4 mol/l; 6—3 mol/l; 7—2,5 mol/l. Temperatura: 1—40°; 2,4,6,7—25°C; 3,5,—35°C [24]

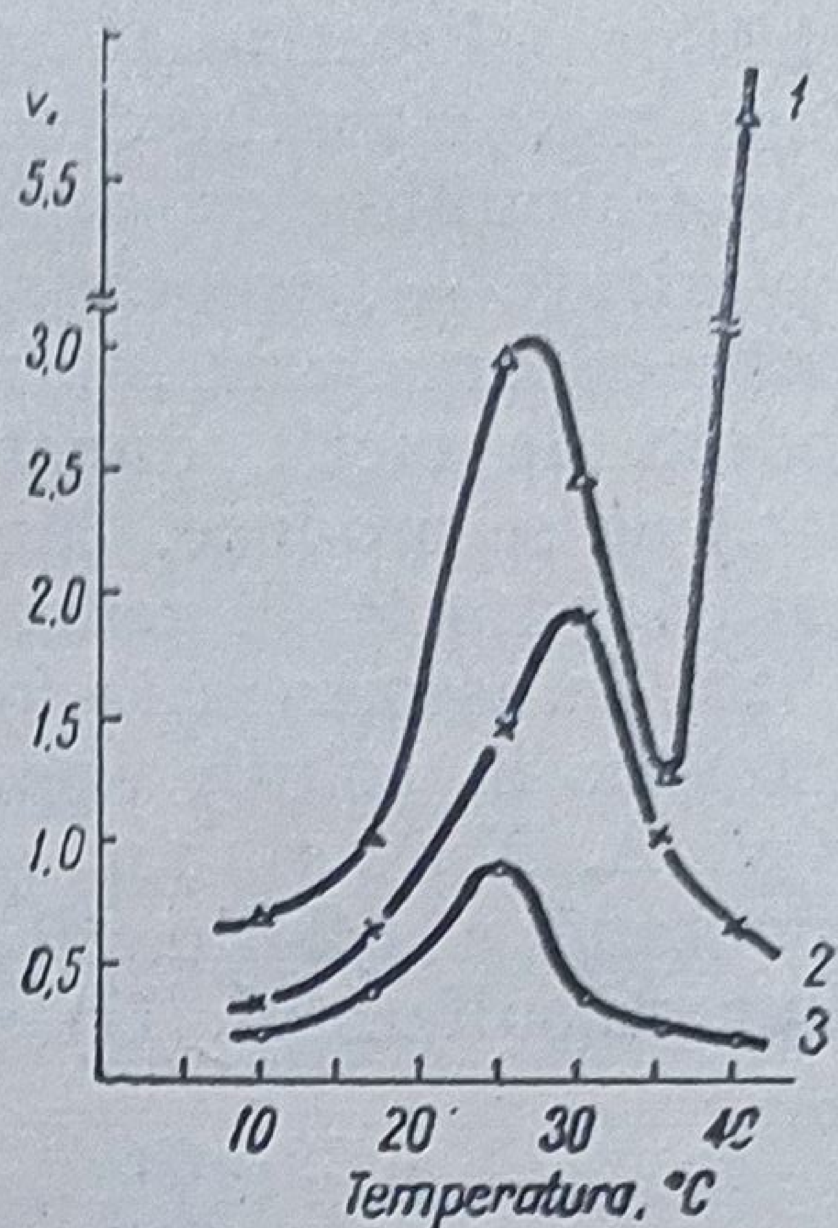
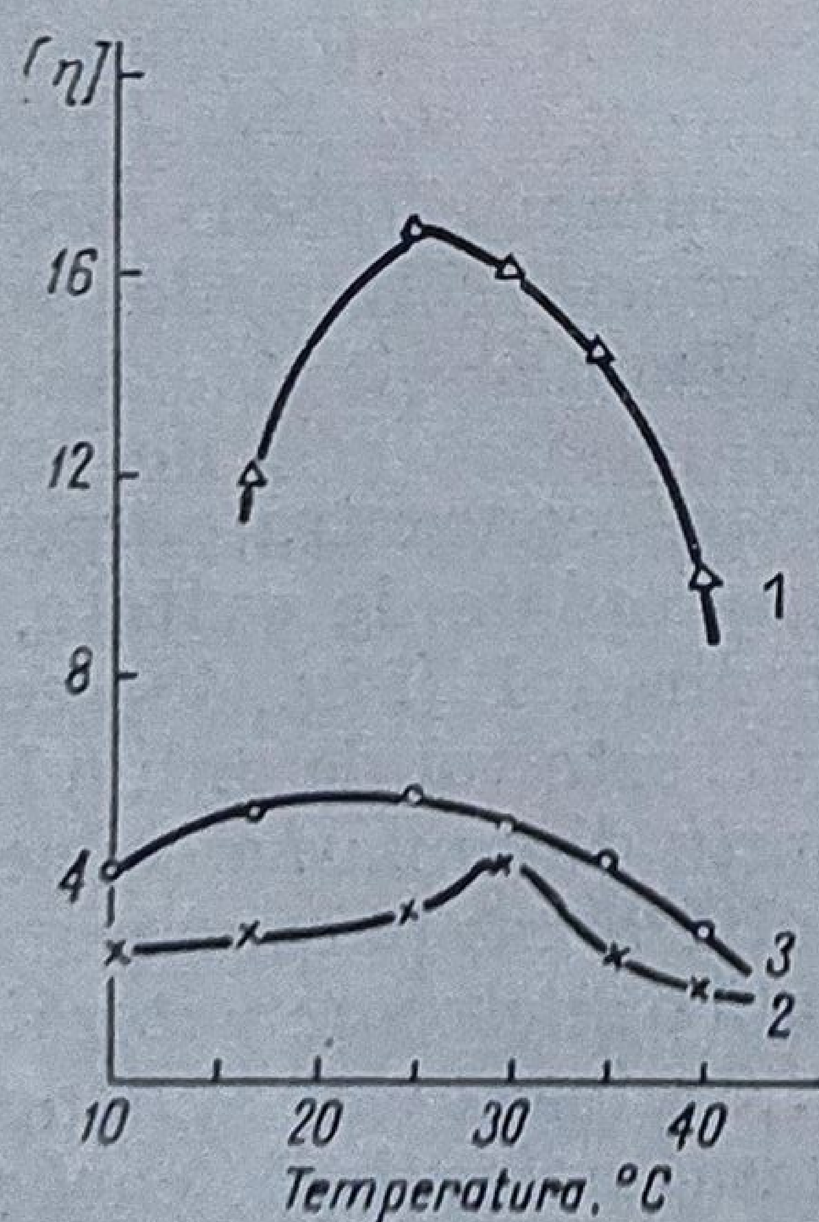


Fig. 49 Dependenţa vitezei iniţiale a polimerizării spontane la sărurile vinilpiridinice cu temperatura:

1 — metil-4-vinilpiridinmetilsulfat; 2 — 1-metil-2-vinilpiridinmetilsulfat; 3 — 1,2-dimetil-5-vinilpiridinmetilsulfat; 1,2-conc. 4 mol/l; 3-conc. 3 mol/l [24]

Încercările de a corela datele experimentale cu reprezentările cunoscute ale cineticii omogene nu conduc la rezultate pozitive. Se obţin în schimb explicaţii dacă se admite formarea în soluţii concentrate a asociaţiilor moleculare monomere „*cupluri labile*", în care probabilitatea continuării creşterii lanţului este mult mai mare comparativ cu cea din lichidul complet dezordonat. Structura ipotetică a unor asemenea asociate este redată în figura 51.



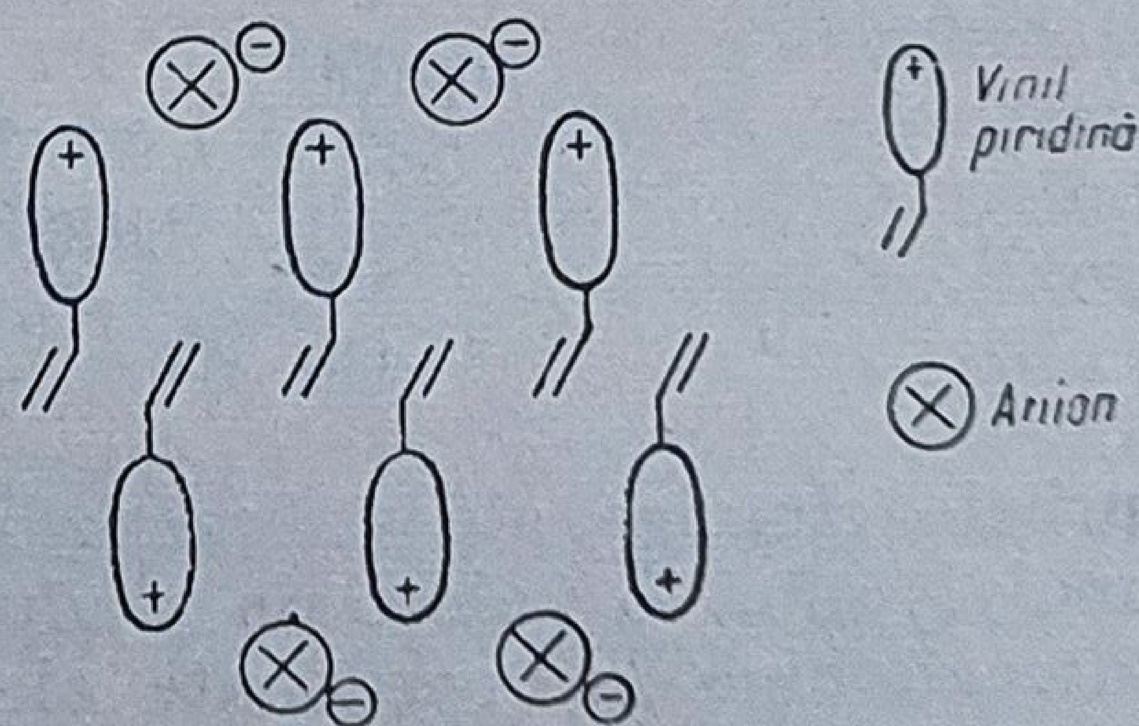
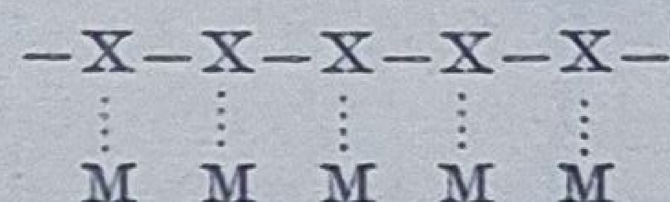


Fig. 51 Structura ipotetică a agregatului regulat, în soluţie apoasă [24]

Fig. 50 Dependenţa viscozităţii polimerilor cu temperatura: 1) 1-metil-4-vinilpiridinsulfat; 3,5 mol/l; 2) 1-metil-2-vinilpiridinmetilsulfat, 4 mol/l; 3) 1,2-dimetil-5-vinilpiridinmetilsulfat, 3 mol/l; viscozitatea s-a determinat în soluţii 0,05 N de KBr în apă [24]

Se presupune că dublele legături ar forma stratificări hidrofobe, înconjurate de un strat dublu de ioni hidrataţi.

Manifestarea simultană a efectelor intra- şi intermoleculare în activarea chimică este strîns legată de polimerizarea matricială. Este de presupus că particulele activatorului X sînt chimic legate în succesiuni de dimensiuni mari şi că la adăugarea monomerului rezultă sistemul:

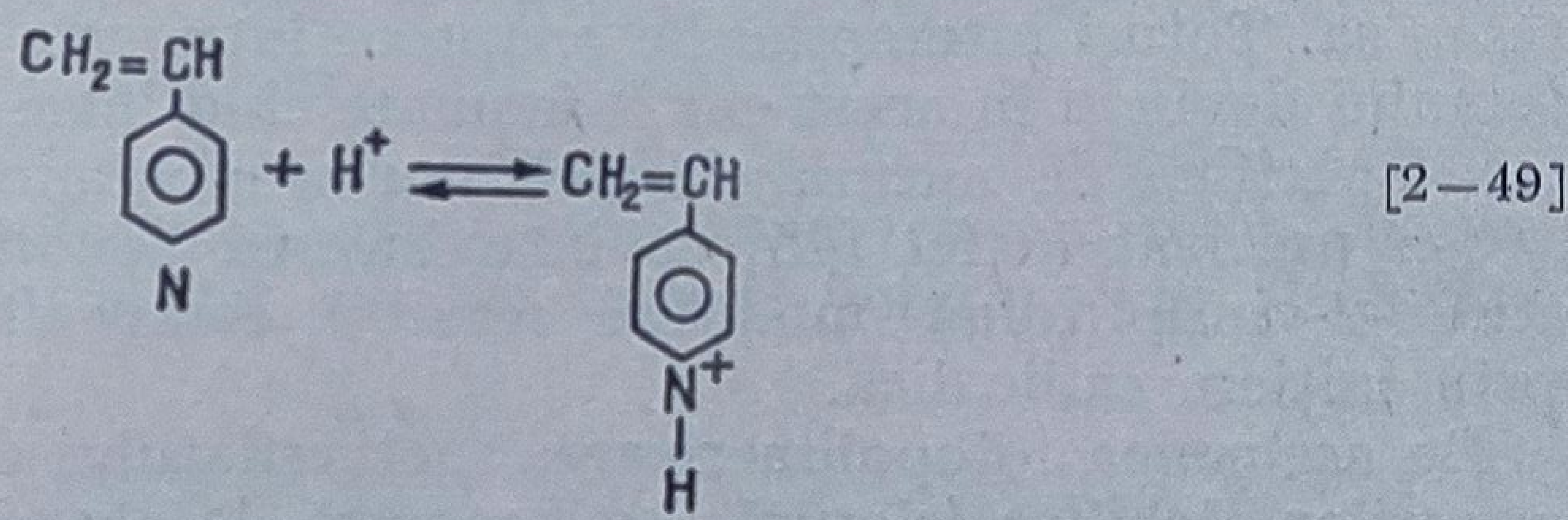


Monomerul şi matriţa se pot selecta astfel încît posibilităţile de reacţie ale monomerilor M legaţi de X să fie mai mari decît ale moleculelor monomere libere. În acest caz, pentru fiecare succesiune X*n* din moleculele activate ale monomerului va creşte lanţul M*n*.

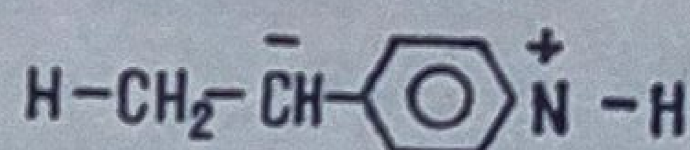
Conform acestor concluzii a fost posibilă polimerizarea sărurilor 4-vinilpiridinei pe matriţe macromoleculare [24].

Drept matriţe, s-au utilizat *poliacizi* tari de tipul *poli*(*acidului stirensulfonic*), *poli*(*etilensulfonic*) sau *alginic*.

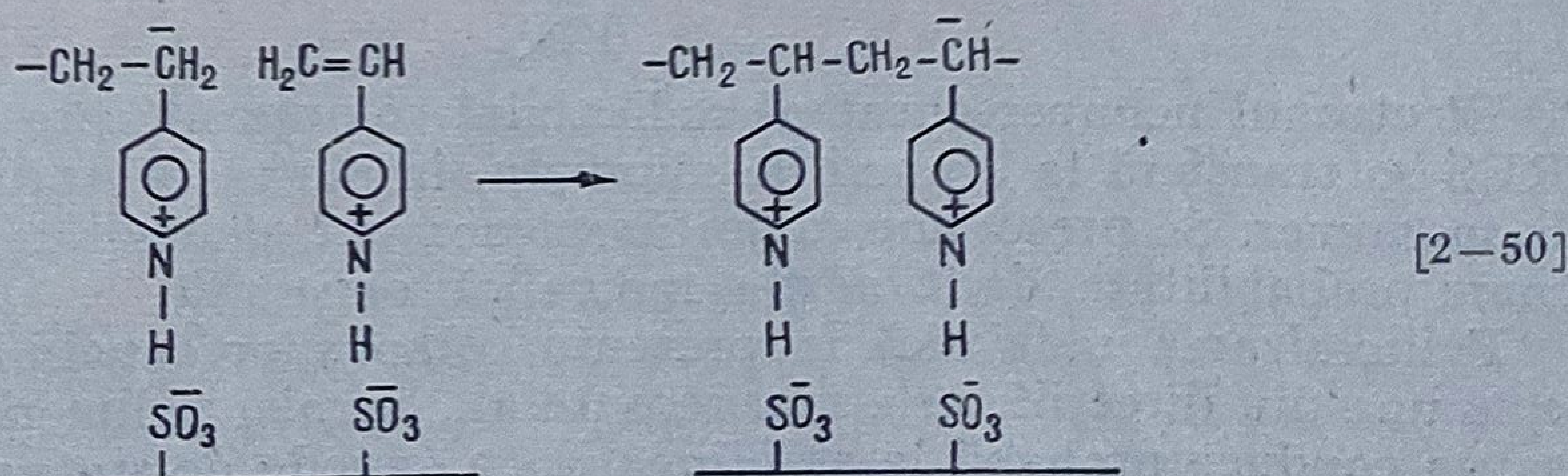
Primul stadiu al reacţiei este activarea chimică a monomerului:



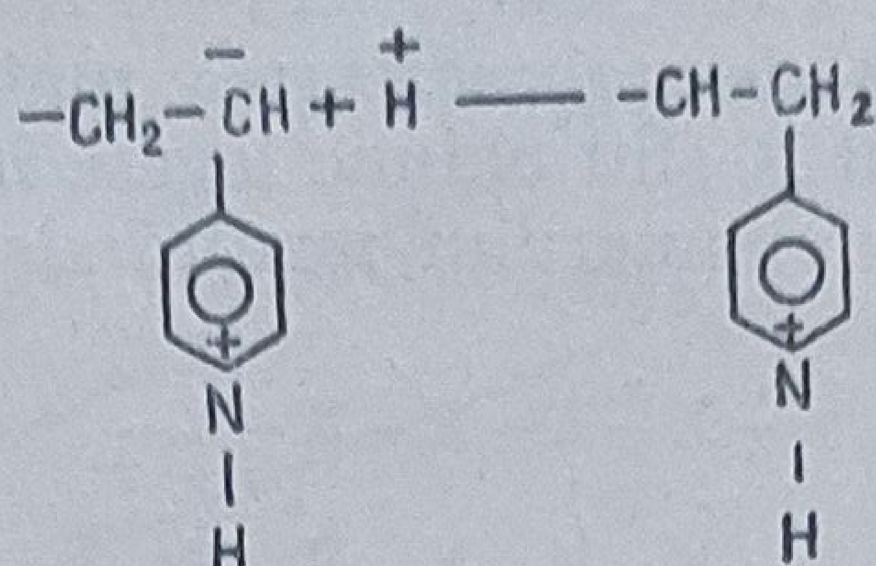
după care urmează iniţierea, avînd ca rezultat formarea *zwitterionului*:



Urmează creşterea lanţului pe seama monomerului activat chimic pe catenele macromoleculare ale poliacidului:



Se presupune că întreruperea are loc prin adiţia protonului la ionul în creştere:



[2–51]

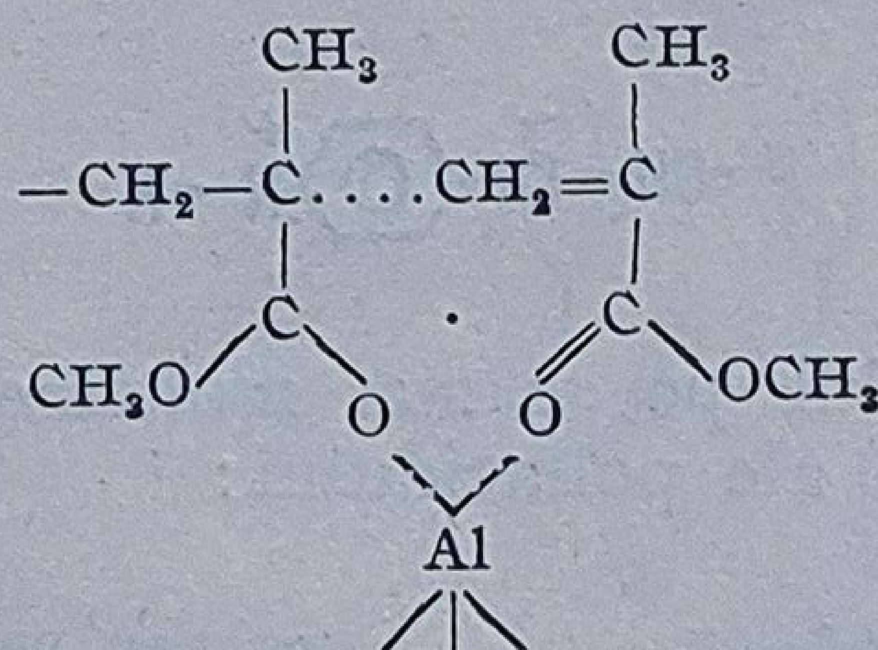
Este interesantă capacitatea deosebită a centrelor active aparţinînd catenelor crescătoare de a ataca doar moleculele 4-vinilpiridinei protonizate, procesul de polimerizare astfel realizat caracterizîndu-se printr-o înaltă selectivitate.

2.4.4. Activarea chimică a monomerilor în polimerizarea radicalică

Este ştiut faptul că proprietăţile radicalilor liberi şi viteza reacţiilor radicalice depind în mică măsură de proprietăţile mediului, în special de polaritatea sa. Totuşi interacţiunile reciproce între cele două componente ale sistemului devin şi în acest caz însemnate cînd între ele se manifestă o activitate specifică de natură chimică sau semichimică.

S-a precizat astfel [45] că introducerea donorilor protonici în sistemul stiren-2-vinilpiridină modifică sensibil compoziţia copolimerilor formaţi prin iniţiere radicalică.

De asemenea fotopolimerizarea metacrilatului de metil în prezenţa halogenurilor alchilice (clorură sau bromură de aluminiu) este accelerată, fapt considerat ca o consecinţă a efectelor de activare intermoleculară [46]. Structura ipotetică a unui asemenea complex poate fi reprezentată prin:



Electronul neîmperecheat al radicalului complexat care conform datelor RES se transferă la atomul de aluminiu, în starea de tranziţie, trece apoi la monomer. Se presupune că un asemenea act elementar decurge cu mai mare probabilitate decît adiţia radicalică obişnuită.

Polimerizarea radicalică în prezenţa compuşilor capabili de complexare este una din direcţiile cele mai recente ale chimiei polimerilor. Dezvoltarea sa va conduce probabil la stabilirea unor metode de sinteză principial noi,

dirijate de viteza și stereochimia proceselor radicalice. De o deosebită perspectivă sînt studiile inițiate recent în domeniul activării chimice a monomerilor, bazate pe formarea complecșilor capabili de transfer de sarcină.

2.4.5. Mecanismul formării structurii lanțului în procesul de polimerizare [47]

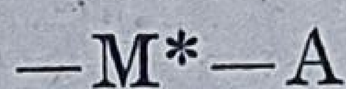
Se cunoaște că structura lanțurilor macromoleculare prezintă deosebită importanță pentru polimerul obținut, determinînd cristalinitatea și implicit proprietățile de rezistență.

Complecși de tranziție, cu structuri favorabile sintezei polimerilor stereoregulați, apar fie în condițiile preorientării moleculelor monomere — înainte de a fi polimerizate, fie prin realizarea orientării în procesul de creștere.

În cazul polimerizării omogene, în mediu lichid, efectele de orientare sînt prezente în timpul procesului de creștere, în absența unor factori specifici regulatori, microstructura catenei ordonîndu-se datorită tendinței macroradicalilor, macrocationilor sau macroanionilor de a lua formele cele mai stabile din punct de vedere energetic.

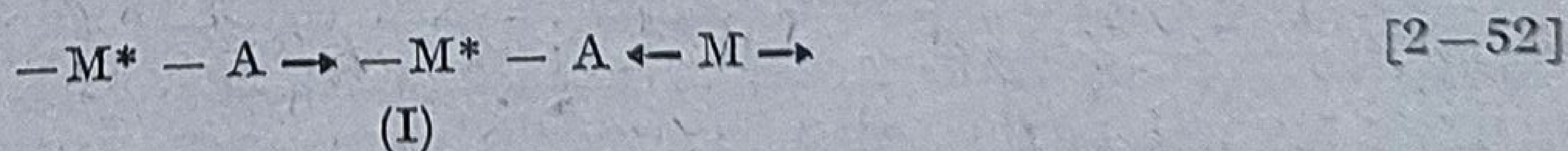
Preorientarea moleculelor monomere, polimerizarea în fază solidă în complecși de canal sau în prezența unui adsorbant potrivit, permite atingerea unui grad înalt de *stereoregularitate*.

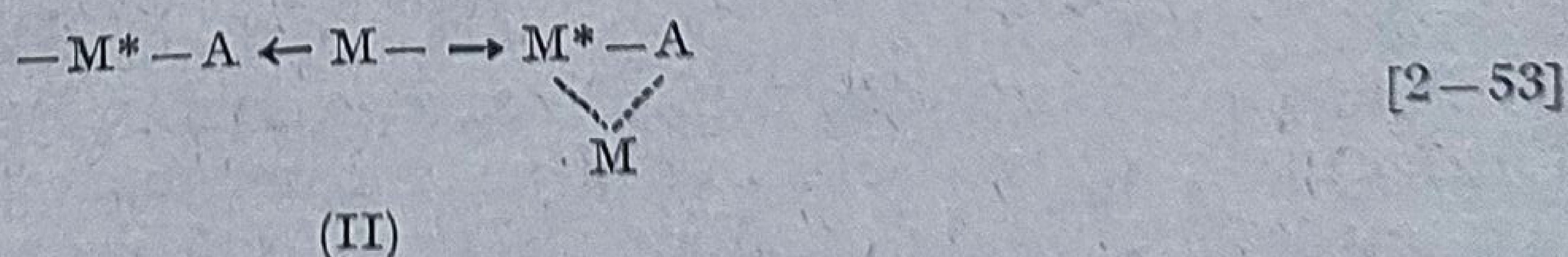
Orientarea moleculei monomere, în actul de creștere, necesită acțiunea unui factor specific regulator care apare prin creșterea centrelor ,,fixate'' de polimerizare — perechi ionice sau formațiuni heteropolare, de forma:

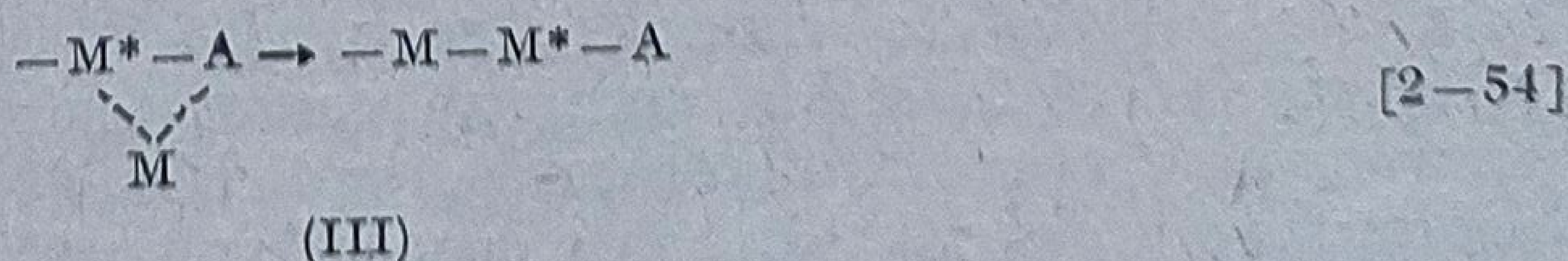


în care M* este unitatea finală a lanțului în creștere. Geometria produselor de creștere în asemenea sisteme este influențată de ambele componente — M* și A, caracterul și măsura influenței acestora fiind bine diferențiat.

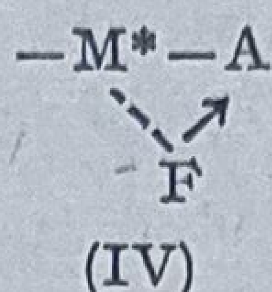
În forma cea mai generală, reacția de creștere pe centre ,,fixe'', poate fi reprezentată printr-o schemă cuprinzînd actul coordinării monomerului cu componenta A (I), formarea unui complex tetracentrat (II) și introducerea moleculei monomere în structura lanțului crescător (III):





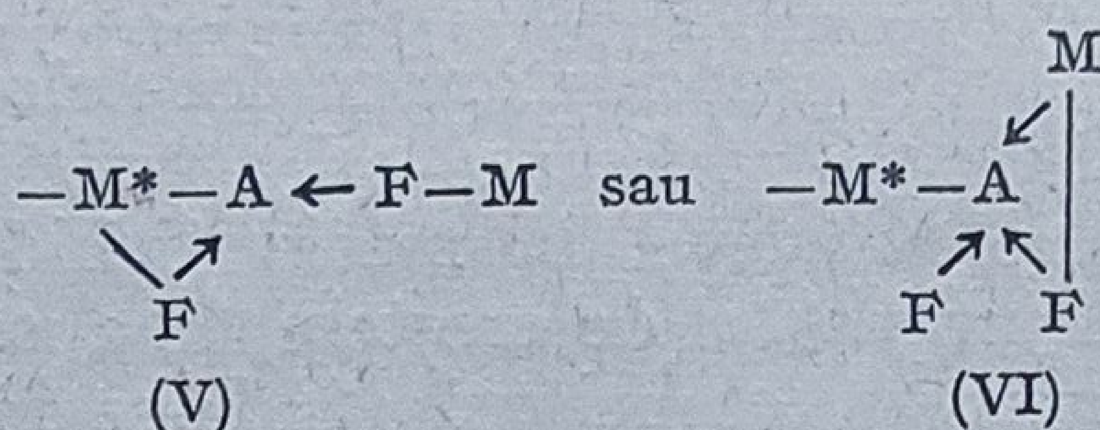


Influenţa unităţii finale — M* asupra structurii macromoleculei rezultate se va manifesta mai ales la monomeri polari ai căror grupe funcţionale (F) ar putea interacţiona cu componenta A, ca liganzi, conducînd la structuri rigidizate ale centrului „fix" de polimerizare :



(IV)

Asemenea acte nu pot fi de asemenea excluse pentru molecule monomere capabile să reacţioneze cu centrul activ, cînd este posibilă apariţia unui complex de coordinare cu structură mai complicată :



(V) (VI)

Pentru formarea selectivă a complecşilor intermediari caracterizaţi printr-o structură spaţială determinată prezintă importanţă natura şi geometria componentei A. Rolul său este şi mai mare în cazul polimerizării monomerilor nepolari cînd funcţia de orientare a unităţii finale este limitată de factorul steric.

2.5. POLIMERIZAREA RADICALICĂ

2.5.1. Radicali liberi

2.5.1.1. Evoluţia noţiunii de radical [48]

Termenul de **„radical"** s-a introdus iniţial în chimie în scopul definirii grupelor de atomi ce nu suferă transformări în timpul reacţiilor chimice, manifestîndu-se într-un fel ca unităţi structurale independente. De la primele începuturi ale utilizării sale şi pînă în prezent, această noţiune şi-a modificat esenţial sensul.

Berzelius privea radicalii ca elemente obişnuite, denumindu-i elemente *„imitative"*, de unde apare şi justificarea încercărilor iniţiale de numeroşi cercetători de a obţine radicali liberi făcînd uz de metodele curente de separare a metalelor din sărurile corespunzătoare.

În secolul al XIX-lea numeroşi cercetători s-au preocupat de punerea la punct a metodelor de sinteză a radicalilor liberi. Bunsen cercetînd reacţia dintre zinc şi clorura de cacodil, anunţă în 1841 obţinerea radicalului

cacodil $(CH_3)_2$ As. În 1854 W ü r t z descrie reacţia sodiului cu iodura de etil cu producerea unor substanţe în stare gazoasă avînd formula empirică CH_3 şi C_2H_5; rezultatele sale erau asemănătoare cu cele ale lui F r a n k l a n d referitoare la reacţia iodurii de etil cu zincul.

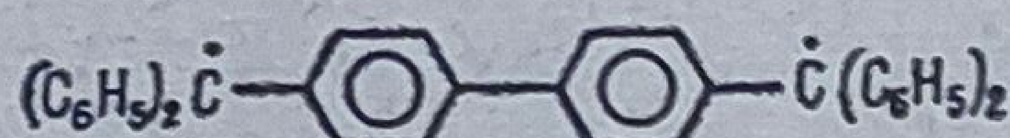
Punerea la punct a metodei de determinare a masei moleculare, prin măsurarea densităţii de vapori, a indicat că radicalii obţinuţi prin metodele amintite, reprezintă de fapt dimerii corespunzători. Astfel, radicalul cacodil preparat de B u n s e n s-a dovedit a fi $(CH_3)_2As—As(CH_3)_2$, iar substanţele caracterizate prin formulele empirice CH_3 şi C_2H_5 — etan, respectiv butan. Apariţia teoriei structurii a impus chimiştilor să trateze radicalii ca derivaţi ai carbonului tetravalent. Într-adevăr, la începutul secolului al XX-lea G o m m b e r g a probat că hexafeniletanul, în soluţie, se găseşte în echilibru cu produsul său de descompunere — radicalul trifenilmetil, o particulă ce conţine un atom de carbon trivalent:



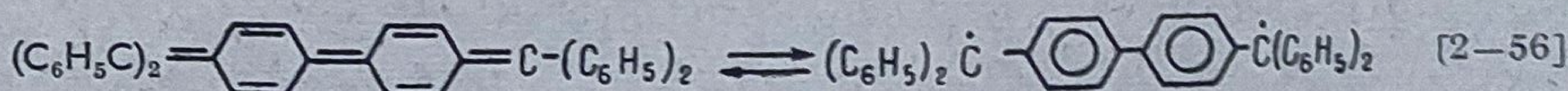
$$(C_6H_5)_3C - C(C_6H_5)_3 \rightleftarrows 2(C_6H_5)_3C\cdot \qquad [2-55]$$

Experienţele lui G o m m b e r g au constituit începutul cercetărilor în domeniul sintezei radicalilor liberi stabili, obţinîndu-se în scurt timp numeroşi compuşi de acest tip.

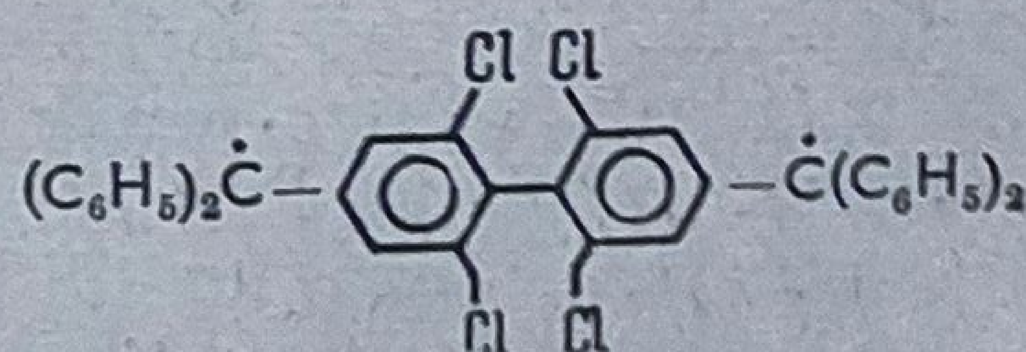
După descoperirea radicalilor liberi trebuia lămurită existenţa compuşilor chimici în constituţia cărora intră doi atomi de carbon trivalenţi. O asemenea substanţă a fost sintetizată pentru prima dată în 1907 de către C i c i b a b i n, cu structura:



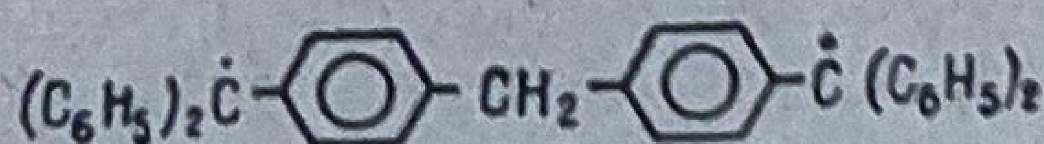
Un asemenea radical nu rezultă prin disocierea unei substanţe oarecare, cazul *monoradicalilor*, ci prin trecerea unei molecule hidrocarbonate în stare excitată de triplet:



Ulterior s-a dovedit posibilă sinteza unor compuşi chimici pentru care starea de bază este cea *biradicalică*. Spre exemplu:



sau



În 1925 T a y l o r a presupus existenţa radicalilor ca produse intermediare, identificate într-o serie de reacţii decurgînd în fază gazoasă, iar ulterior această presupunere a fost demonstrată prin reacţia pirolizei tetrametilplumbului, însoţită de eliberarea radicalilor metil care ulterior se recombină la etan:



$$(CH_3)_4Pb \rightarrow Pb + 4\dot{C}H_3 \qquad [2-57]$$

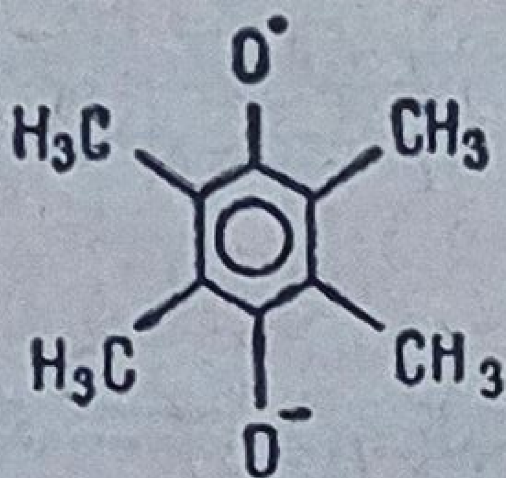


$$2\dot{C}H_3 \rightarrow C_2H_6 \qquad [2-58]$$

Termenul de radical a putut fi corect definit abia în 1916, după delimitarea mecanicii cuantice ca ştiinţă de sine stătătoare. L e w i s a formulat atunci concepţia cu privire la natura bielectronică a legăturii chimice. *Actualmente radicalul liber este definit drept o moleculă sau o parte dintr-o moleculă în care starea chimică normală suferă o asemenea transformare încît în sistem apare un electron neîmperecheat.* Această definiţie exclude din categoria radicalilor liberi o serie de compuşi anorganici ca O_2, ClO_2, NO ce prezintă electroni neîmperecheaţi în starea normală de existenţă a legăturii chimice. Totuşi aceşti compuşi prezintă multe asemănări cu radicalii liberi şi din acest motiv, adesea se tratează împreună.

În funcţie de numărul electronilor neîmperecheaţi se poate vorbi de *mono-*, *bi-* sau *poliradicali*.

Majoritatea *particulelor radicalice* cunoscute sînt neutre din punct de vedere electric. Astfel radicalul metil $H:\overset{H}{\underset{H}{\ddot{C}}}\cdot$, etil $H:\overset{H}{\underset{H}{\ddot{C}}}:\overset{H}{\underset{H}{\ddot{C}}}\cdot$, trifenilmetil $(C_6H_5)_3C\cdot$ etc. nu posedă încărcare electrică. Se cunosc însă şi *ion-radicali*, reprezentînd particule ca $\cdot SO_3^-$, $\cdot S_2O_3^-$,



, încărcate electric.

2.5.1.2. Obţinerea radicalilor liberi

Odată cu stabilirea conţinutului noţiunii de radical liber a fost posibilă elaborarea metodelor de sinteză a acestor particule active, care pot fi sistematizate astăzi în două categorii principale: desfacerea legăturii covalente sub acţiuni energetice şi procesele de transfer [49].

Desfacerea legăturilor covalente se poate realiza pe cale termică, fotochimică, sub acţiunea radiaţiilor de înaltă energie (α, β, γ, X, etc.) sau prin procese de prelucrare mecanică.

Disocierea termică produce scindarea legăturii chimice celei mai slabe din punct de vedere energetic şi din acest motiv pentru iniţierea formării

În 1925 T a y l o r a presupus existenţa radicalilor ca produse intermediare, identificate într-o serie de reacţii decurgînd în fază gazoasă, iar ulterior această presupunere a fost demonstrată prin reacţia pirolizei tetrametilplumbului, însoţită de eliberarea radicalilor metil care ulterior se recombină la etan:



$$(CH_3)_4Pb \rightarrow Pb + 4\dot{C}H_3 \qquad [2-57]$$

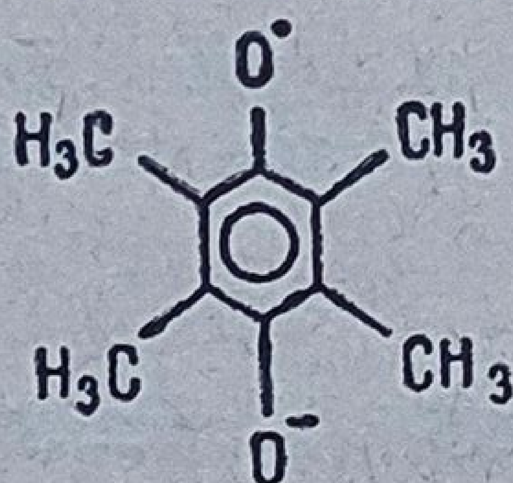


$$2\dot{C}H_3 \rightarrow C_2H_6 \qquad [2-58]$$

Termenul de radical a putut fi corect definit abia în 1916, după delimitarea mecanicii cuantice ca ştiinţă de sine stătătoare. L e w i s a formulat atunci concepţia cu privire la natura bielectronică a legăturii chimice. *Actualmente radicalul liber este definit drept o moleculă sau o parte dintr-o moleculă în care starea chimică normală suferă o asemenea transformare încît în sistem apare un electron neîmperecheat.* Această definiţie exclude din categoria radicalilor liberi o serie de compuşi anorganici ca O_2, ClO_2, NO ce prezintă electroni neîmperecheaţi în starea normală de existenţă a legăturii chimice. Totuşi aceşti compuşi prezintă multe asemănări cu radicalii liberi şi din acest motiv, adesea se tratează împreună.

În funcţie de numărul electronilor neîmperecheaţi se poate vorbi de *mono-*, *bi-* sau *poliradicali*.

Majoritatea *particulelor radicalice* cunoscute sînt neutre din punct de vedere electric. Astfel radicalul metil $H:\overset{H}{\underset{H}{\ddot{C}}}\cdot$, etil $H:\overset{H}{\underset{H}{\ddot{C}}}:\overset{H}{\underset{H}{\ddot{C}}}\cdot$, trifenilmetil $(C_6H_5)_3C\cdot$ etc. nu posedă încărcare electrică. Se cunosc însă şi *ion-radicali*, reprezentînd particule ca $\cdot SO_3^-$, $\cdot S_2O_3^-$,



, încărcate electric.

2.5.1.2. Obţinerea radicalilor liberi

Odată cu stabilirea conţinutului noţiunii de radical liber a fost posibilă elaborarea metodelor de sinteză a acestor particule active, care pot fi sistematizate astăzi în două categorii principale: desfacerea legăturii covalente sub acţiuni energetice şi procesele de transfer [49].

Desfacerea legăturilor covalente se poate realiza pe cale termică, fotochimică, sub acţiunea radiaţiilor de înaltă energie (α, β, γ, X, etc.) sau prin procese de prelucrare mecanică.

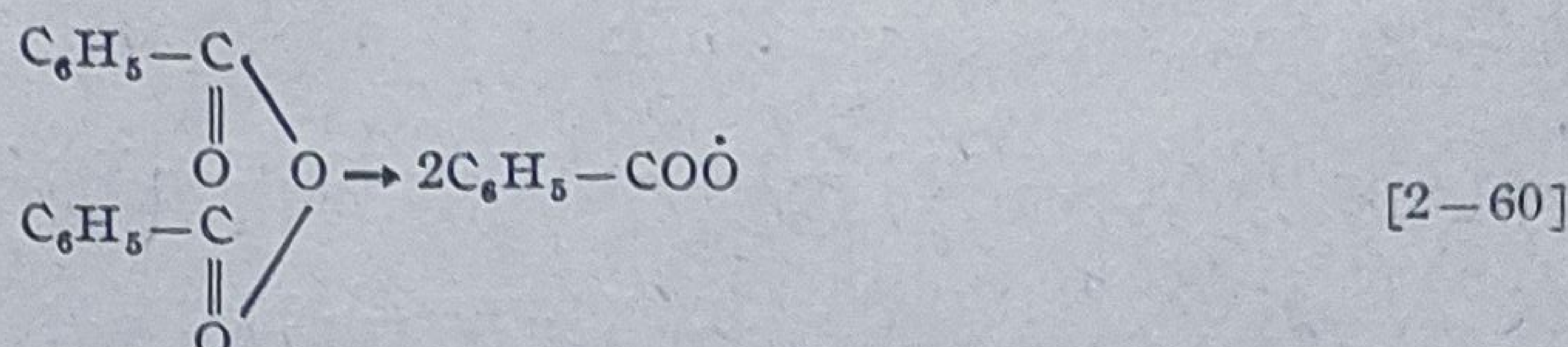
Disocierea termică produce scindarea legăturii chimice celei mai slabe din punct de vedere energetic şi din acest motiv pentru iniţierea formării

radicalilor liberi trebuie ca substanţa utilizată să prezinte legături labile, de tip peroxidic, spre exemplu:



$$R-O-O-R' \rightarrow RO^{\cdot} + R'O^{\cdot} \qquad [2-59]$$

Astfel în descompunerea termică a peroxidului de benzoil, actul primar este formarea a doi radicali benzoiloxi:



$$(C_6H_5-CO)_2O_2 \rightarrow 2C_6H_5-CO\dot{O} \qquad [2-60]$$

Radicalii astfel formaţi, suferă ulterior procese secundare. Principalele clase de compuşi care disociază în acest chip sînt peroxizii de dialchil şi diacil, hidroperoxizii şi peresterii.

Uneori descompunerea unui compus chimic în radicali liberi poate fi însoţită de eliminarea concomitentă a unei molecule mici, stabile. Combinaţiile azo, se descompun după acest mecanism, eliminînd o moleculă de azot:



$$R-N=N-R' \rightarrow \dot{R} + \dot{R}' + N_2 \qquad [2-61]$$

Activarea fotochimică a unei legături slabe poate ocaziona de asemenea apariţia radicalilor liberi. De cele mai multe ori un compus capabil de disociere în radicali, pe cale termică, este susceptibil şi fotodisocierilor, formînd specii active de acelaşi tip. În unele cazuri, însă, procesele termice şi fotolitice imprimă căi specifice de disociere. Astfel fotodisocierea peroxidului de benzoil în domeniul ultraviolet apropiat prezintă în locul radicalilor benzoiloxi, radicali fenil — $C_6H_5^{\cdot}$ [50].

Radicalii primari, obţinuţi prin descompunerea fotoindusă depind în genere, aşa cum a arătat H. M. Frey în cazul terţiar-butilperoxidului, de lungimea de undă a luminii incidente [51]. Reacţiile de descompunere termică a moleculelor în radicali implică energii de activare de ordinul a 30 Kcal/mol de unde rezultă că se poate utiliza ca sursă de activare radicalică doar un domeniu limitat de temperaturi. Acesta poate fi însă extins, spre temperaturi mai coborîte în cazul folosirii sistemelor fotosensibile, luînd precauţia ca lumina incidentă să nu afecteze restul sistemului.

Adesea speciile radicalice active, formate în actul primar al disocierii, suferă rapid un proces secundar, care generează un radical şi o moleculă stabilă. Astfel radicalul benzoiloxi disociază prin eliminarea unei molecule de bioxid de carbon [52, 53]:

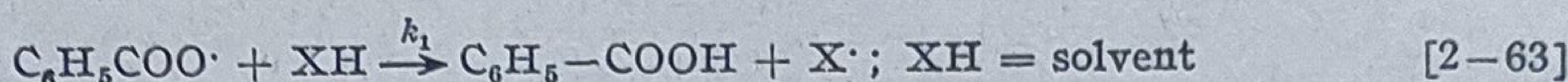


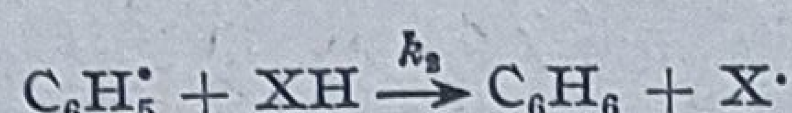
$$C_6H_5COO^{\cdot} \rightarrow C_6H_5^{\cdot} + CO_2 \qquad [2-62]$$

O importantă complicaţie în obţinerea radicalilor liberi este aceea a descompunerii induse. Astfel un radical format prin scindarea unui hidroperoxid poate ataca şi descompune o moleculă oarecare prezentă în mediul de reacţie. Din acest motiv, aceste reacţii sînt în mare măsură dependente de solventul

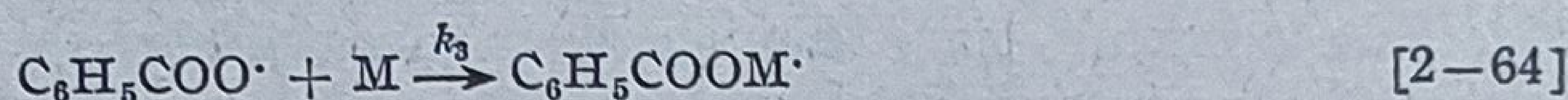
utilizat, viteza de formare a radicalului suferind astfel o abatere de la primul ordin. Apariţia acestor efecte secundare poate fi combătută prin introducerea unui acceptor radicalic, care reacţionează rapid cu forma primară a radicalului. Unii monomeri vinilici pot îndeplini ei înşişi acest rol [54]. Referindu-ne la acelaşi exemplu al radicalilor benzoiloxi şi fenil, rezultaţi în urma descompunerii sale, reacţiile sînt:

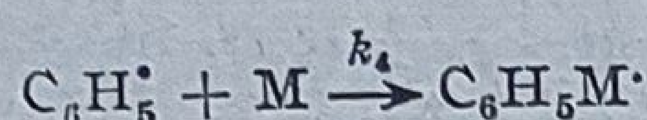
— în prezenţa solventului:





— cu monomerul:





Pentru ca monomerul să joace el însuşi rol de acceptor, trebuie îndeplinită condiţia:

$$k_3,\ k_4 \gg k_1,\ k_2 \qquad [2-65]$$

Reactivităţile radicalilor faţă de unii monomeri rezultă din tabela 47.

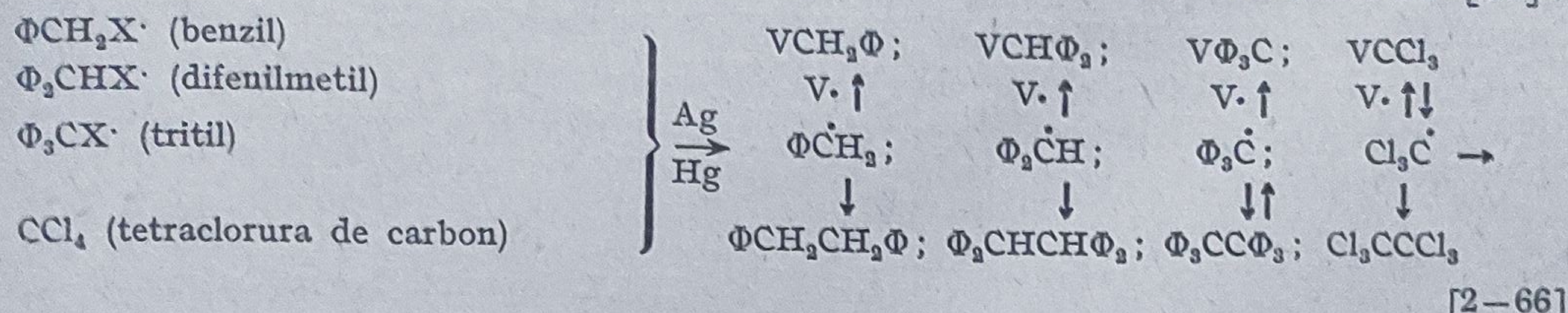
Tabela 47

Reactivităţile radicalilor faţă de monomeri [54]

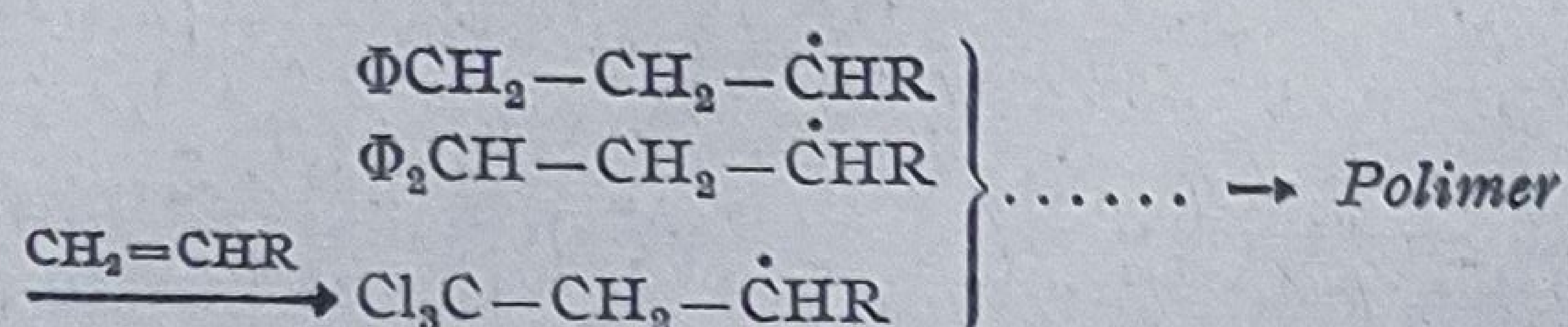
Radicalul	Temperatura °C	Reactivitatea relativă a monomerului			Literatura
		Stiren (standard)	Metacrilat de metil	Acetat de vinil	
Fenil	60	1,0	1,7	0,08	[54]
Fenil	25	1,0	1,2	—	[61]
Benzoiloxi	60	1,0	0,1	0,4	[62]
Metil	65	1,0	0,8	0,05	[63]
Polistiren	60	1,0	0,9	0,02	[64]
Poli(acrilonitril)	60	1,0	0,3	0,01	[64]

Alţi radicali prezintă dimpotrivă, o stabilitate atît de avansată în mediul de reacţie, încît mult timp nici n-au putut fi utilizaţi drept iniţiatori de polimerizare. Este cazul radicalului *tritil*, preparat în anul 1900 de către M. Gommberg [55], deşi analogii săi — difenilmetilul şi benzilul erau apţi pentru polimerizarea radicalică. Ulterior s-au găsit condiţii de activare şi pentru acest radical, numeroşi autori raportînd obţinerea compuşilor săi de adiţie cu diverşi monomeri [56—60]. Ca activatori s-au utilizat metale de natura argintului, mercurului, sau sistemul CCl—Ag. Schema pentru

activarea tritilului comparativ cu a radicalului benzil, difenilmetil sau tetraclorurii de carbon, în cazul monomerilor vinilici este următoarea [60]:



[2–66]



·V – verdazil
Φ – fenil

Unii compuşi organici, ce se descompun greu termic sau fotolitic pot trece în radicali liberi prin bombardare în fază solidă cu radiaţii de înaltă energie (α, β, γ, X, etc.) sau prin ruperea mecanică a legăturilor. Radicalii astfel obţinuţi reprezintă surse utile pentru producerea unor polimeri reticulaţi şi grefaţi. Iradierea cu energii înalte, favorizează de multe ori formarea simultantă a speciilor active cu caracter ionic.

Toate procesele distructive menţionate, furnizează radicali liberi prin ruperea homolitică a legăturii covalente, cei doi electroni redistribuindu-se între cele două resturi obţinute prin scindare.

Radicalii pot fi produşi şi prin procese de transfer electronic proprii interacţiunilor din sistemul *red-ox*.

Reacţiile în astfel de sisteme implică transferul unui electron către sau de la un ion sau o moleculă, cu formarea ulterioară a radicalilor [65]. Astfel *ionii feroşi* sînt oxidaţi la *ioni ferici* cu apa oxigenată, conducînd la radicali liberi [66]:



$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + {}^{-}OH + {}^{\cdot}OH \quad [2-67]$$

H_2O_2 reduce de asemenea ionul feric la ion feros, conform, reacţiilor:

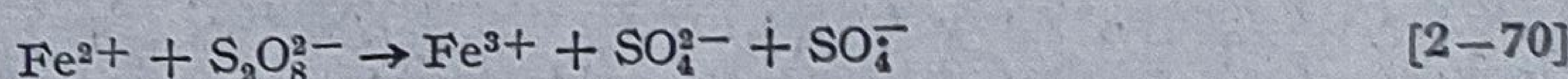


$$H_2O_2 \rightleftarrows H^+ + HO_2^- \quad [2-68]$$



$$Fe^{3+} + HO_2^- \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\cdot} \quad [2-69]$$

Ionul persulfat oxidează ionul feros, generînd radical-ionul sulfat [67]:



$$Fe^{2+} + S_2O_8^{2-} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-} + SO_4^{\cdot -} \quad [2-70]$$

Radicalii organici, apar în acelaşi mod prin reducerea unei molecule organice:



$$Fe^{2+} + ROOH \rightarrow Fe^{3+} + {}^{-}OH + {}^{\cdot}OH \quad [2-71]$$

Energiile de activare pentru procesele red-ox se ridică în general la aproximativ 10 Kcal/mol. Din acest motiv, radicalii pot fi adesea obţinuţi din molecule organice de natura peroxizilor la temperaturi mult mai coborîte

decît cele la care se produce descompunerea termică cu viteză convenabilă. Atacul radicalic în sistemele *red-ox* prezintă un puternic caracter selectiv, asigurînd obţinerea unor specii active primare cu structură bine definită.

Numeroase reacţii radicalice, desfăşurate în sisteme *red-ox* conduc la formarea radicalilor liberi utilizaţi ca particule active în iniţierea polimerizării radicalice.

2.5.1.3. Proprietăţile radicalilor liberi. Identificarea şi caracterizarea lor

Ca orice compuşi chimici, radicalilor liberi, le sînt caracteristice proprietăţi individuale — puncte de topire determinate, spectre de absorbţie proprii etc. Totuşi, spre deosebire de substanţele obişnuite ei prezintă o serie de proprietăţi specifice, legate nemijlocit de existenţa electronului neîmperecheat, ceea ce permite cu uşurinţă identificarea lor.

Radicalii liberi, ca particule conţinînd un electron liber, neîmperecheat, se caracterizează printr-un moment magnetic constant, care conform teoriei mecanicii cuantice reprezintă $\sqrt{3}$ magnetoni Bohr. Luînd în considerare susceptibilitatea magnetică molară, exprimată prin ecuaţia:

$$X_M = N(\alpha + \mu_m^2/KT) \qquad [2-72]$$

în care:

$$X_M = \frac{I}{H} \cdot \frac{M}{\rho} \qquad [2-73]$$

X_m — susceptibilitatea magnetică molară; H — tensiunea cîmpului magnetic; I-intensitatea magnetizării, raportată la unitatea de volum; M — masa moleculară; ρ — densitatea; μ_m — momentul magnetic constant al moleculei; N — numărul lui Avogadro; α — momentul indus; K — constanta lui Boltzman; T-temperatura absolută.

În acest caz termenul $\mu_m^2/3KT$ din ecuaţia [2—72] prezintă valoare pozitivă. Întrucît valoarea componentei diamagnetice $N\alpha$, nu depăşeşte de obicei cîteva procente din valoarea $N\mu_m^2/3KT$, X_M este pozitivă şi substanţa manifestă proprietăţi paramagnetice.

Valoarea X (susceptibilitatea magnetică a unităţii de volum $= I/H$) se determină de obicei prin cîntărirea probei introdusă într-un cîmp magnetic de tensiune cunoscută şi în afara acestuia. Cînd un capăt al probei se află în cîmp magnetic de tensiune H, iar altul în cîmp nul, asupra probei acţionează o forţă calculată cu ajutorul ecuaţiei:

$$F = \frac{1}{2} XH^2A = g\Delta W \qquad [2-74]$$

în care: A — suprafaţa secţiunii transversale a probei; g — acceleraţia forţei gravitaţiei; ΔW — modificarea aparentă a greutăţii probei prin aplicarea cîmpului magnetic. Efectuînd cîntărirea amintită, ecuaţia [2—74] permite evaluarea cu uşurinţă a valorii X.

Metoda descrisă permite determinarea concentrației în radicali liberi pînă la $10^{-3} - 10^{-4}$ mol/l, rezultate mai riguroase obținîndu-se prin rezonanța electronică paramagnetică, cînd se măsoară concentrații în radicali de ordinul 10^{-9} mol/l.

Cercetînd o probă ce conține radicali liberi, ai căror electroni neîmperecheați nu interacționează cu nuclee aromatice — eventual existente în compoziția radicalului însuși, se constată că spinii momentelor magnetice aparținînd electronilor neîmperecheați ocupă poziții diferite. În cîmp magnetic spinii și momentele magnetice se orientează fie în sensul cîmpului, fie în sens contrar. Deci în cîmp, electronii se împart în două grupe. Energia electronilor cu orientare antiparalelă va fi cu $1/2\, g\, \beta H$ mai mare, iar energia celor cu orientarea paralelă cu $1/2\, g\, \beta\, H$ mai mică, decît energia electronilor în cîmp magnetic nul (g-factor caracteristic pentru magnetismul de spin pur = 2,0023; β — magnetonul lui B o h r). Variația (ΔE) a nivelelor crește liniar cu creșterea tensiunii cîmpului (Fig. 52).

Radicalii aflați într-un cîmp magnetic constant H, supuși acțiunii unui cîmp perpendicular variabil, cu frecvența ν, atunci cînd se respectă condiția ;

$$h\nu = g\beta H \qquad [2-75]$$

sufăr transferul electronilor de la nivel inferior la cel superior și invers. În primul caz se absoarbe energia corespunzătoare frecvenței ν, în cel de al doilea se iradiază.

Din ecuația lui B o l t z m a n - M a x w e l l, scrisă sub forma :

$$n_1 = n_2 e^{-\Delta E/KT} \qquad [2-76]$$

în care : n_1 și n_2 — sînt electronii pe nivelul superior și inferior, rezultă că nivelul inferior este ocupat în mai mare măsură decît cel superior și din acest motiv, trecerile de la cel inferior la cel superior sînt mai frecvente decît invers. Condițiile de rezonanță se ating fie prin modificarea tensiunii cîmpului (H) fie prin modificarea frecvenței (ν). Spectrul exprimă grafic dependența in-

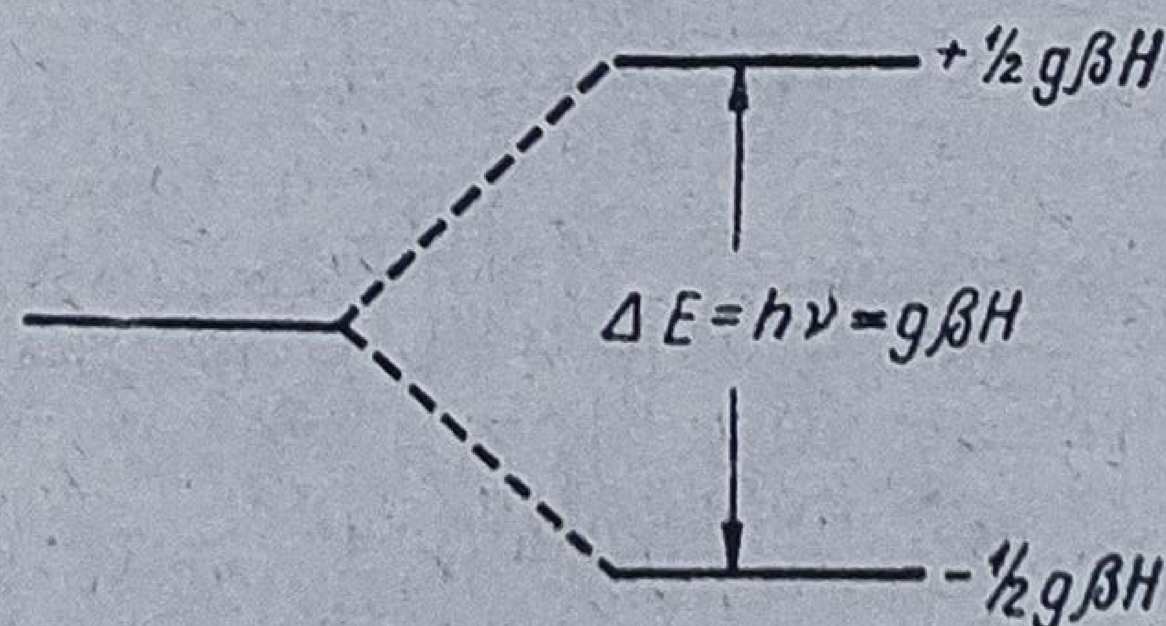


Fig. 52 Dispunerea nivelelor energetice ale electronului neîmperecheat atunci cînd nu există interacțiuni cu nucleele [70]

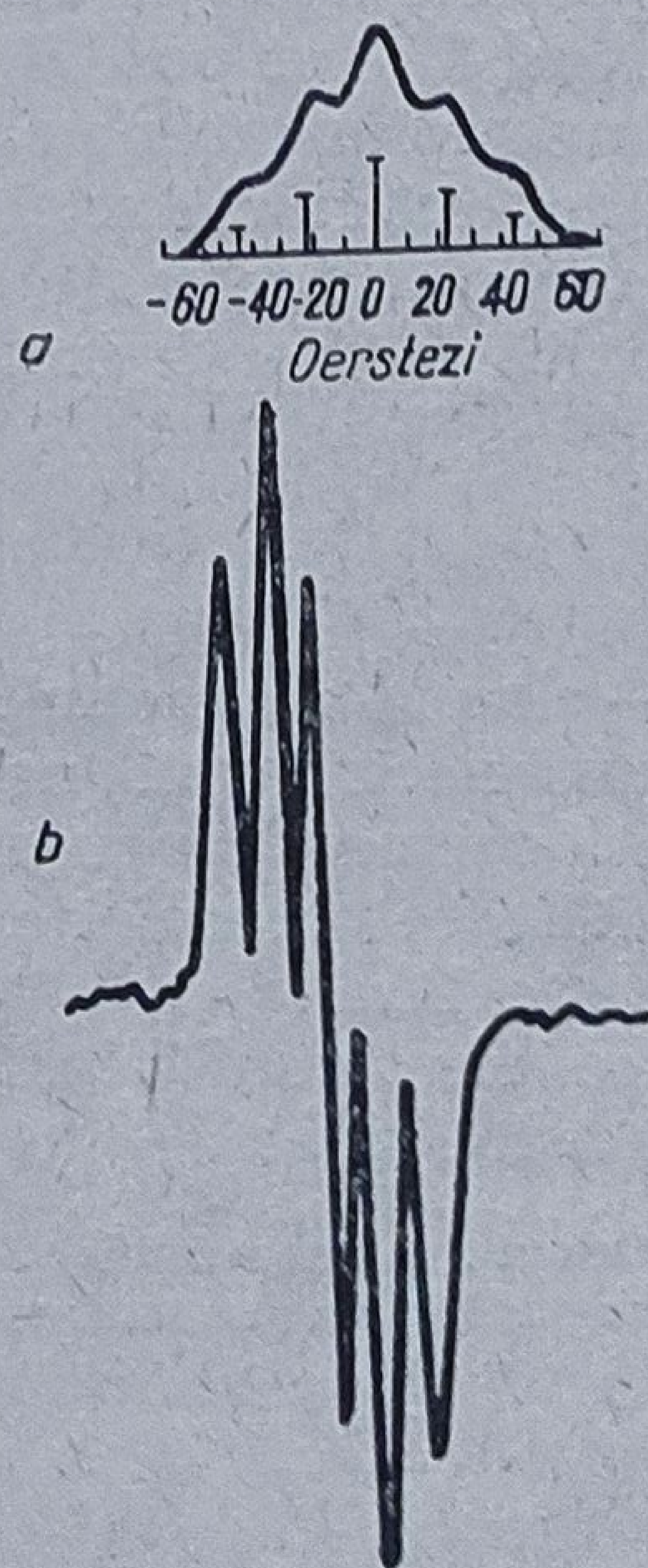


Fig. 53 Spectrele RES ale difenilpicrilhidrazilului (DPPH) în soluție benzenică : a) forma integrală ; b) forma diferențială [70]

tensităţii absorbţiei I' (în ordonată) de H (în abscisă). În figura 53 este reprezentat spectrul de rezonanţă electronică paramagnetică al difenilpicrilhidrazilului în benzen. Adesea spectrul se înscrie ca derivata întîia sau a doua a curbei de absorbţie.

Din ecuaţiile [2—75] şi [2—76] se remarcă că pe măsura creşterii valorii H, creşte ΔE şi diferenţa dintre n_1 şi n_2 determinînd creşterea absorbţiei. Deci pentru ridicarea sensibilităţii este necesară mărirea tensiunii cîmpului şi frecvenţei de rezonanţă.

De obicei parametrii spectrului RES se determină cu uşurinţă prin compararea semnalului obţinut cu spectrul unei probe standard.

Una dintre caracteristicile spectrului RES este valoarea factorului g, care pentru majoritatea radicalilor liberi se apropie de valoarea factorului g al electronului liber. Aceasta mai ales pentru radicalii la care electronul neîmperecheat este localizat la atomii de H, C, N, O; valori diferite ale acestei mărimi se obţin atunci cînd electronul liber este fixat la S, Fe ş.a.

Factorul g, caracterizează delocalizarea electronilor şi în genere nu permite identificarea radicalilor liberi.

Dacă în compoziţia radicalului intră atomi sau nuclee posedînd momente magnetice, este posibilă interacţiunea lor cu electronul neîmperecheat producînd orientarea paralelă sau antiparalelă în raport cu cîmpul. Dacă electronul liber interacţionează cu un proton, avînd spinul nuclear $I_1 = 1/2$, sînt posibile două tipuri de orientare $\pm 1/2$. În genere pentru orice nuclee cu spinul I_1 sînt posibile $(2I_1 + 1)$ orientări. Momentul protonului, creează un cîmp suplimentar a cărui tensiune se suprapune sau se scade din tensiunea cîmpului exterior. Astfel electronul se va găsi într-un sistem a cărui tensiune este apropiată de cea a cîmpului exterior. În condiţiile aplicării unui cîmp de înaltă frecvenţă trecerile vor avea loc respectînd următoarea ecuaţie:

$$H_1 = \frac{h\nu}{g\beta} + \Delta H; \quad H_2 = \frac{h\nu}{g\beta} - \Delta H \qquad [2-77]$$

ΔH — cîmpul magnetic determinat de momentul protonului în punctul dispunerii electronului neîmperecheat.

În locul unei singure linii, în absenţa ,,*interacţiunii hiperfine*'' în spectrul RES se observă două linii, iar distanţa dintre cele două nivele energetice este $2\Delta H$.

Cînd electronul liber interacţionează cu doi protoni echivalenţi, există trei posibilităţi:

Orientarea momentelor magnetice ale protonilor	Cîmpul magnetic al protonilor	Intensitatea în unităţi relative
1. ↑↑	$2\Delta H$	1
2. ↑↓ ↓↑	0	2
3. ↓↓	$-2\Delta H$	1

Prin interacţiunea electronului neîmperecheat cu trei electroni echivalenţi, spectrul se descompune în patru componente cu intensităţile 1 : 3 : 3 : 1,

sau în cazul a patru protoni, în cinci componente cu intensitățile 1 : 4 : 6 : 1 (Fig. 54).

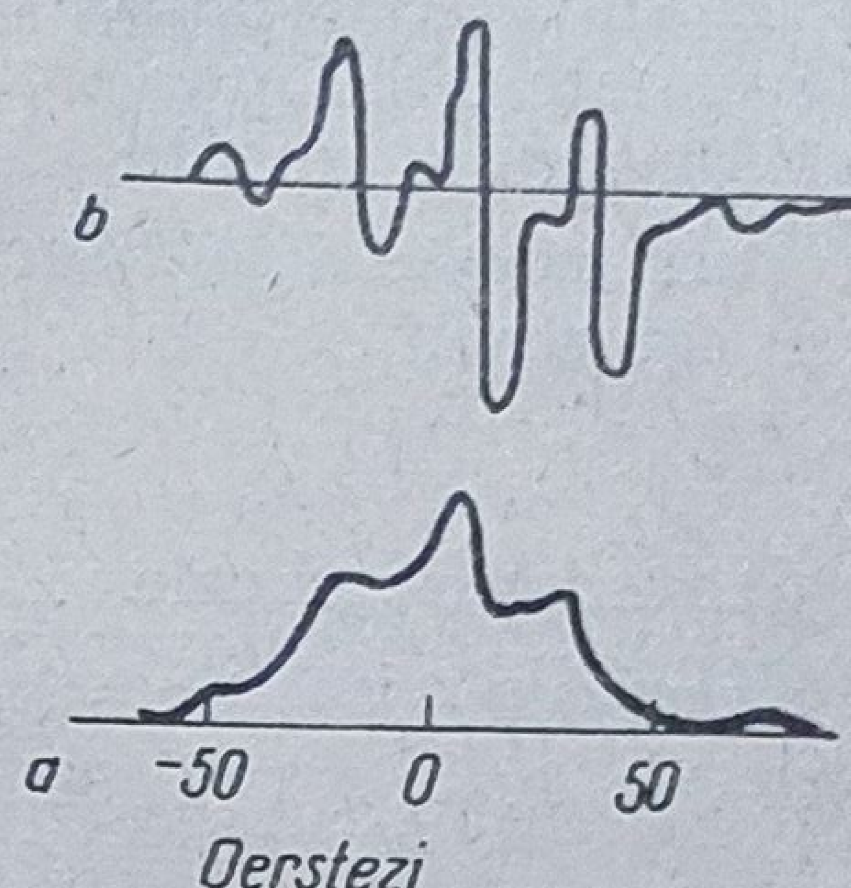
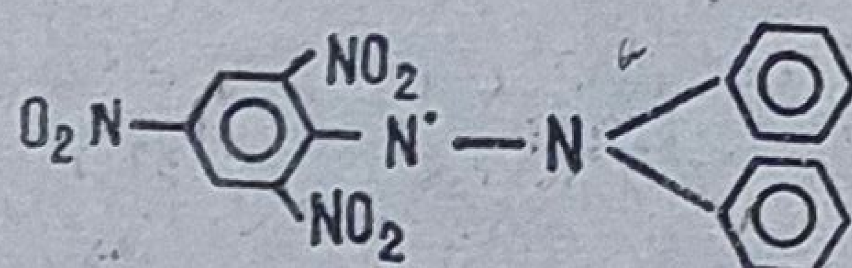


Fig. 54 Spectrele RES ale radicalilor de poli(metacrilat de metil): a) forma integrală; b) forma diferențială
Spectrul corespunde interacțiunii electronului neîmperecheat cu 4 și 3 protoni [70]

Radicalii liberi pot fi ușor identificați, datorită reactivității lor chimice ridicate, utilizînd în acest scop substanțe simple, capabile să interacționeze cu ei (denumite acceptori radicalici) sau beneficiind de capacitatea monomerilor de a-și iniția polimerizarea atunci cînd există într-un mediu generator de radicali.

Dacă radicalul liber manifestă puternice efecte de conjugare, spre exemplu cel cu nuclee aromatice, el devine mult mai stabil, absorbind lumina în domeniul vizibil al spectrului ceea ce simplifică metoda determinării concentrației lor. Apariția radicalilor în acest caz se controlează ușor prin modificarea culorii specifice radicalului la trecerea într-o combinație stabilă (colorimetric). Metoda denumită uneori și a acceptorului, se utilizează doar atunci cînd substanța stabilă prezintă domeniu de absorbție diferit de cel al radicalului liber. Un exemplu este al difenilpicrilhidrazilului:



colorat în violet și care prin reacție cu numeroși alți radicali trece în combinații stabile incolore.

Indicații importante cu privire la natura radicalilor liberi se pot obține prin cercetări spectrometrice de masă, bazate pe ionizarea radicalilor liberi cu un fascicol de electroni și determinarea numerelor de masă ale ionilor formați. Datele obținute se utilizează la analiza compoziției particulelor și stabilirea structurii lor.

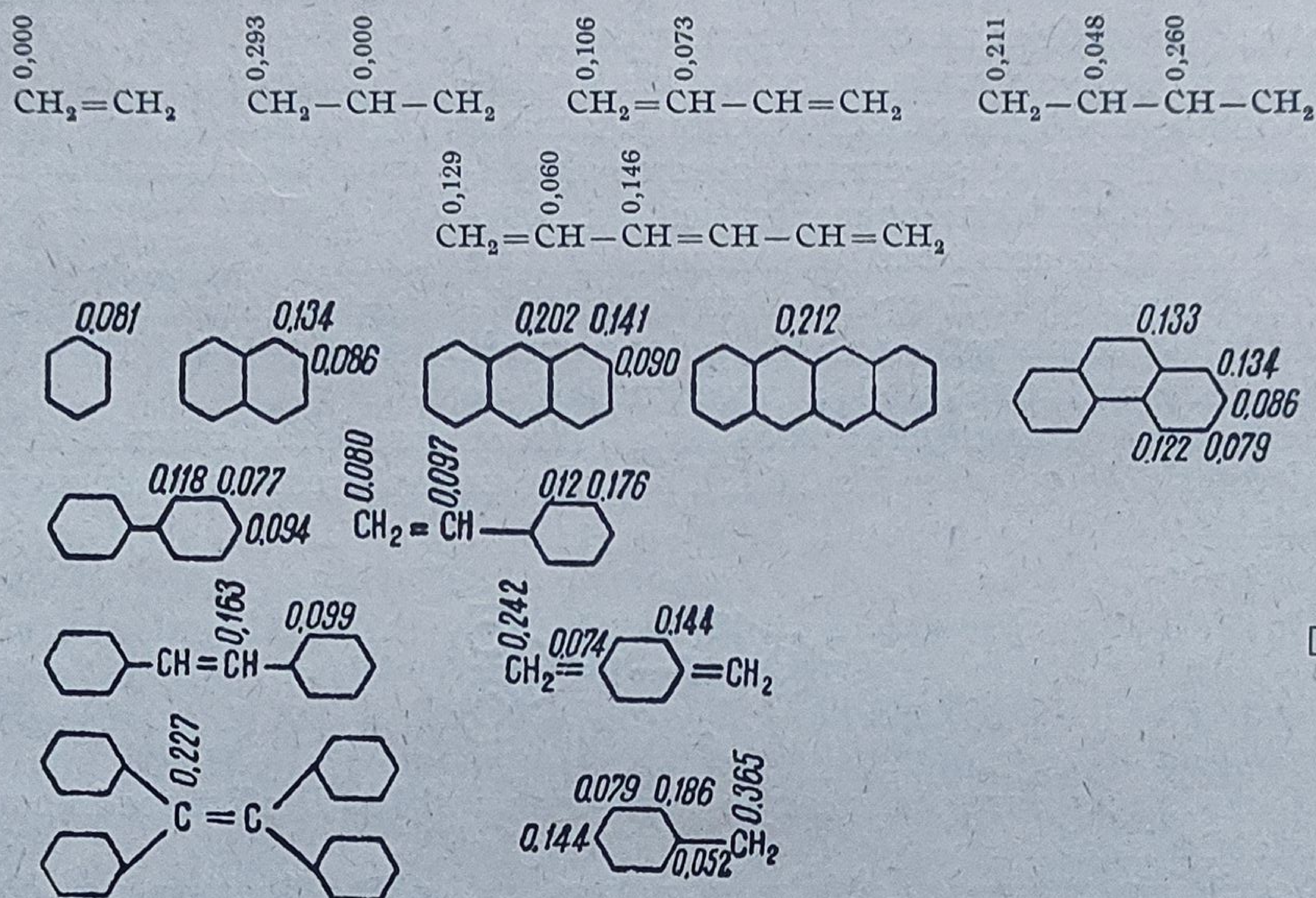
Din ce în ce mai utilizate pentru caracterizarea reactivității radicalice, sînt metodele cuanto-chimice bazate pe definirea a doi parametrii principali — indicii valenței libere și energia de localizare.

2.5.1.3.1. **Indicii valenței libere.** În molecule cu legături conjugate, fiecare atom de carbon formează trei legături chimice (stare sp^2). Cu cît este mai mare *„gradul de dublă legare"*, cu atît *„saturarea"* atomului de carbon este crescută. Atunci cînd gradele de dublă legare ale legăturilor caracteristice atomului de carbon considerat, sînt nule, rezultă un radical, ce prezintă o valență liberă. Aceste considerații stau la baza metodei propuse de C. Coulson pentru caracterizarea reactivității radicalice a atomilor în sisteme conjugate [67—69]. Dacă se urmărește exprimarea cantitativă a gradului de dublă legare, considerînd indicele legăturilor σ nul, suma tuturor indicilor caracteristici atomului dat r caracterizează „nesaturarea

sa chimică" Nr. Astfel nesaturarea atomilor terminali din molecula butadienei este 0,894, iar a celor intermediari : 0,894 + 0,447 = 1,341. Din calcule teoretice rezultă că nesaturarea maximă posibilă Nmax a atomului de carbon este 1, $\sqrt{2}$ sau $\sqrt{3}$ după cum acesta este legat cu unul doi sau trei alţi atomi de carbon în starea trigonală. Diferenţa :

$$Fr = Nmax - Nr \qquad [2-78]$$

se denumeşte indicele valenţei libere, care pentru o serie de compuşi rezultă din schema [2—79] [70] :



[2—79]

C. Coulson [69] a arătat că logaritmul afinităţii hidrocarburilor aromatice pentru radicalul metil, după datele lui M. Lewy şi M. Szwarc [71] reprezintă o funcţie a indicelui valenţei libere (Fig. 55).

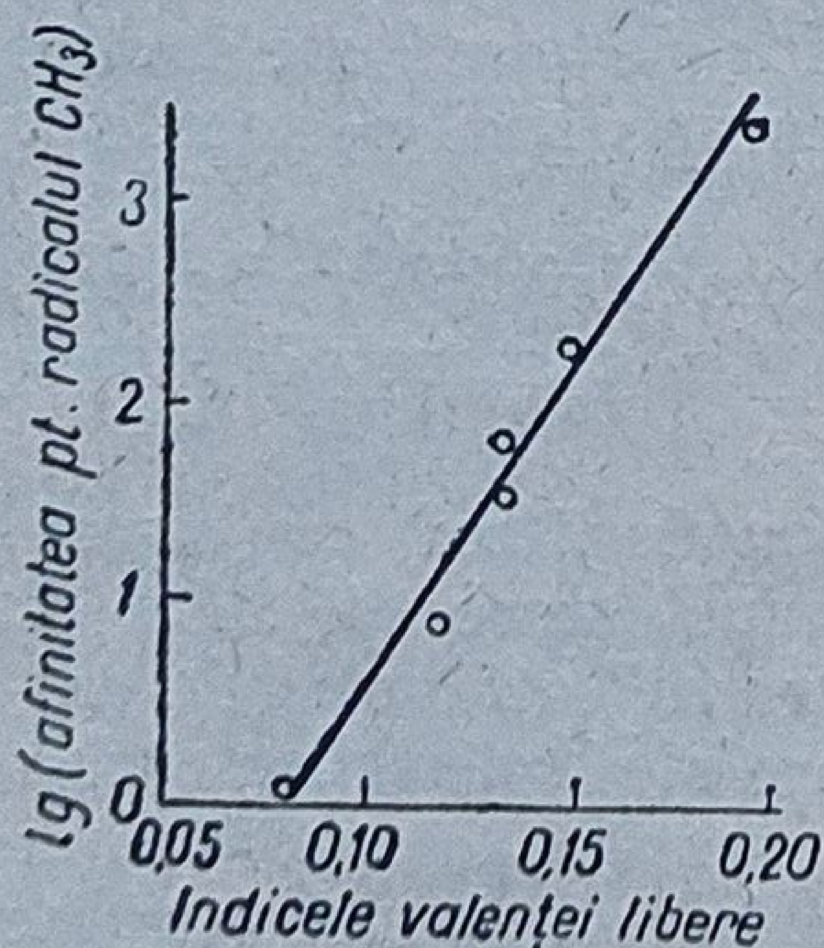


Fig. 55 Dependenţa logaritmului afinităţii hidrocarburilor aromatice pentru radicalul metil, de indicele valenţei libere [69]

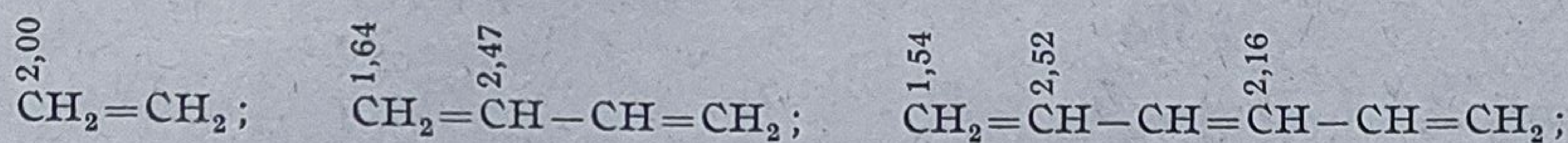
2.5.1.3.2. **Energia de localizare.** Se crede că reactivitatea radicalică a atomului de carbon în combinaţiile aromatice este determinată de valoarea pierderilor energetice ale π-electronilor prin localizarea lor la un carbon dat [72]. Valoarea acestei pierderi energetice este dată de diferenţa dintre energiile electronilor π aparţinînd moleculei şi radicalului format prin localizarea unui electron π la un atom de carbon. Astfel de localizare în molecula naftalinei pentru atomii α şi β reprezintă diferenţa dintre 10 elec-

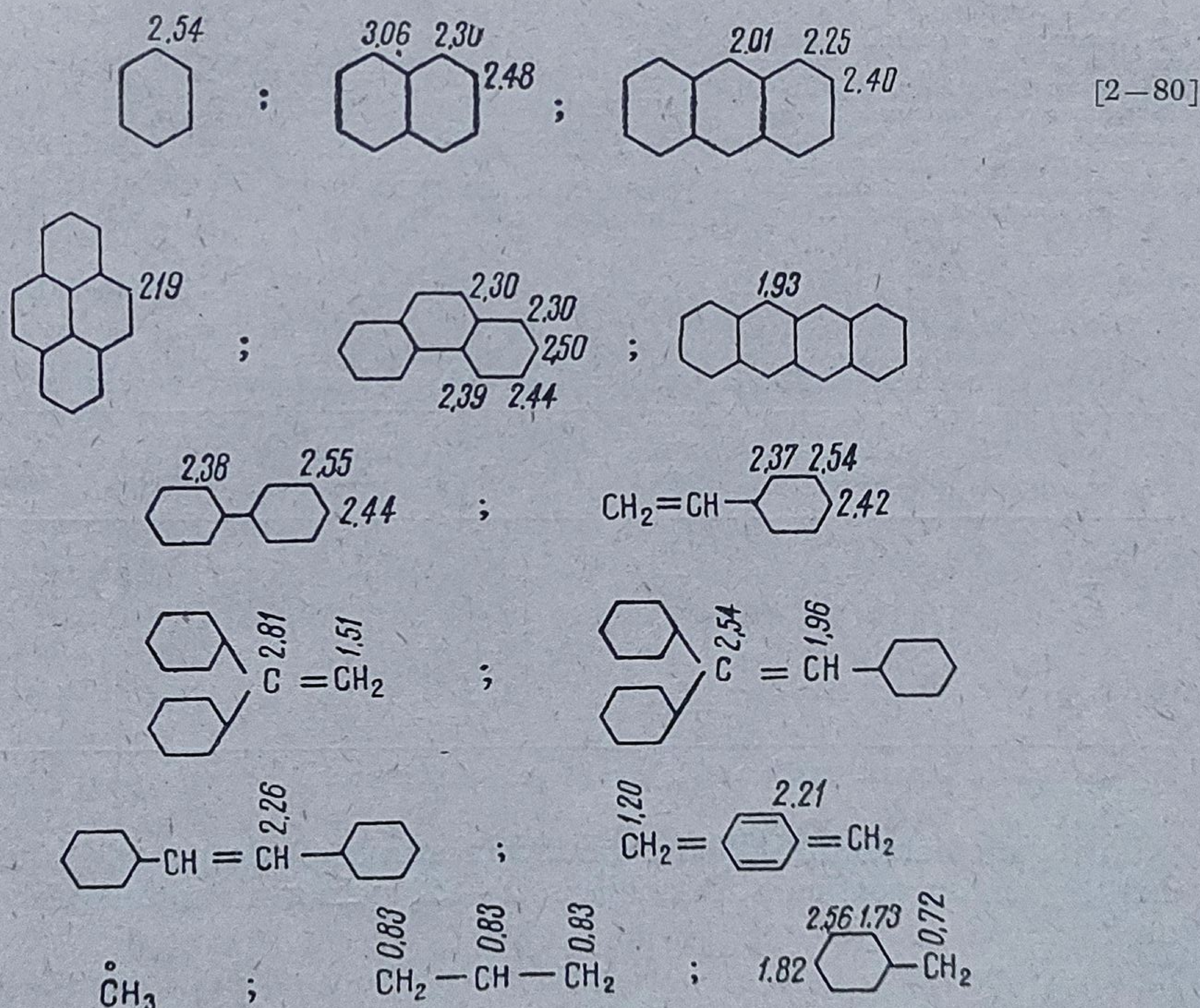
troni π aparţinînd moleculei de naftalină (13,68) şi energia a 9 electroni π în radicalii corespunzători:



Partea încercuită reprezintă domeniul de delocalizare. Pentru exemplul dat, diferenţele sînt respectiv 2,30 şi 2,48 (în unităţi integrale de rezonanţă β). Cu cît este mai mică energia de localizare, cu atît este mai mare reactivitatea atomului de carbon dat. Astfel în molecula naftalinei atomul α prezintă reactivitate crescută comparativ cu cel β.

În schema [2—80] se pot urmări energiile de localizare, exprimate în unităţi β, pentru cîteva molecule:





În figura 56 este reprezentată dependenţa logaritmului afinităţii hidrocarburilor aromatice pentru radicalul metilic, iar în tabela 48 a combinaţiilor vinilice faţă de acelaşi radical, de energia de localizare.

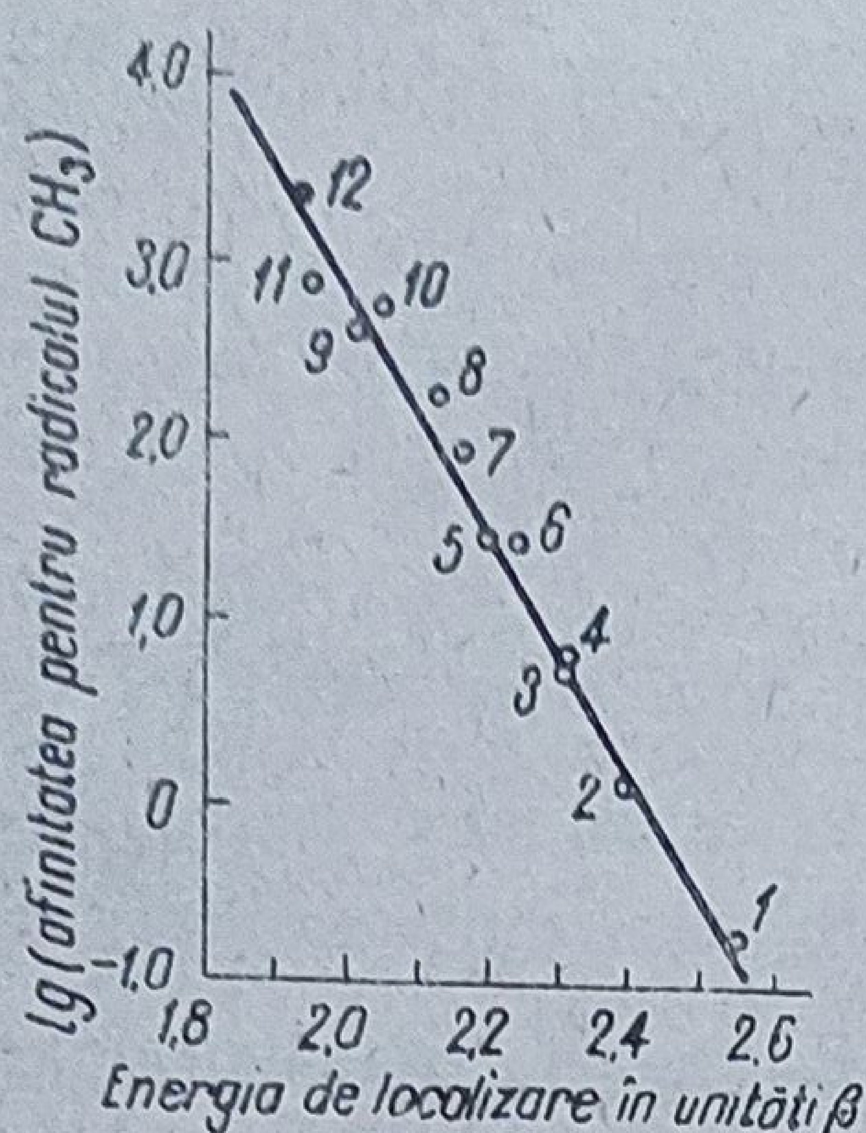


Fig. 56 Dependenţa logaritmului afinităţii hidrocarburilor aromatice de energia de localizare pentru radicalul metil [73]:

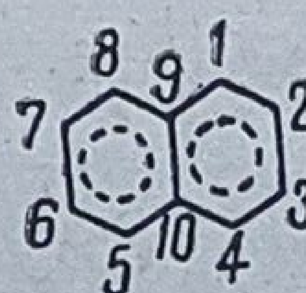
1 — benzen; *2* — difenil; *3* — fenantren; *4* — naftalen; *5* — piren; *6* — crizen; *7* — stilben; *8* — 1,2-5,6 dibenzantracen; *9*—antracen; *10*—benzantracen; *11* — 3,4 benzopiren; *12* — naftalen. Ordonata conţine 1 gk_2/nk_1 unde: n-nr. atomilor celor mai reactivi din moleculă.

M. Dewar [74] a arătat că energia de localizare se poate calcula aproximativ din ecuaţia:

$$Lr = 2\Sigma\, Cor \qquad [2-81]$$

în care: Cor — coeficienţii ecuaţiei de undă a orbitalului nelegat pentru radicalul format din molecula dată, prin localizarea pe atomul r a unuia din cei 2 electroni p. Schema conţine toţi coeficienţii orbitalelor atomice vecine cu atomul r.

Importanţa practică a acestei metode rezultă din faptul că coeficienţii ecuaţiei de undă se determină foarte simplu. Drept model prezentăm determinarea energiei de localizare a electronului la atomul α al naftalinei:



Prin localizarea electronului la atomul 1 se formează un sistem conjugat, aparţinînd radicalului fenilalilic, ale cărui orbitale moleculare se calculează prin superpoziţia orbitalelor atomice 2pz:

$$\psi = c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3 + c_4\varphi_4 + c_5\varphi_5 + c_6\varphi_6 + c_7\varphi_7 + c_8\varphi_8 + c_9\varphi_9 + c_{10}\varphi_{10} \qquad [2-82]$$

Tabela 48

Afinitatea metilică a combinaţiilor vinilice şi energia de localizare [70]

	Tetrafenil etilen	Stilben (trans)	Etilen	Trifenil etilen	Stiren	Butadien	αα-difenil-etilen
$\frac{k_2}{k_1}$ *	5	55	17	46	820	1007	1590
L_M	2,42	2,16	2,000	1,96	1,704	1,644	1,514

* Constanta k_2 este raportată la un singur centru activ.

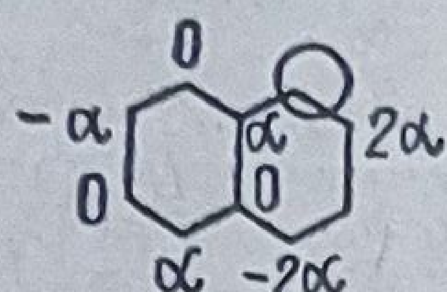
Energia electronului W (în unităţi integrale β) de pe orbitalul molecular este legată cu coeficienţii ecuaţiei [2—82] printr-un sistem de ecuaţii liniare:

$$\begin{aligned} &Wc_2 + c_3 = 0; && Wc_3 + c_2 + c_4 = 0; && Wc_4 + c_3 + c_{10} = 0 \\ &Wc_{10} + c_4 + c_5 = 0; && Wc_5 + c_6 + c_{10} = 0; && Wc_6 + c_5 + c_7 = 0 \\ &Wc_7 + c_6 + c_8 = 0; && Wc_8 + c_7 + c_9 = 0; && Wc_9 + c_8 + c_{10} = 0 \end{aligned} \qquad [2-83]$$

Ecuaţiile [2—83], împreună cu condiţia:

$$c_2^2 + c_3^2 + \ldots\ldots + c_{10}^2 = 1 \qquad [2-84]$$

permit determinarea lui W şi a coeficienţilor fiecărui orbital. Pentru orbitalul nelegat $W = 0$ sistemul de ecuaţii [2—83] şi [2—84] se rezolvă elementar. Pentru coeficienţi se obţin următoarele valori :



$\alpha = 1/\sqrt{11}$ şi după formula [2—81]: $Lr = 2(\alpha + 2\alpha) = 1,81$. Un calcul asemănător pentru β dă valoarea $Lr = 2,12$. Rezultă astfel că poziţia α este mai reactivă decît β.

2.5.1.4. Reacţiile radicalilor liberi in mediu lichid

Reacţiile reciproce dintre atomi şi radicali îndeplinesc un rol important pentru o serie de transformări chimice ce decurg prin radicali liberi cum sînt polimerizarea, oxidarea, halogenarea, reacţii în care sînt răspunzători mai ales în faza întreruperii lanţurilor, atunci cînd din mediu lipsesc substanţele de inhibare. Din această cauză, de constantele vitezelor acestor reacţii depinde concentraţia radicalilor liberi şi mai ales viteza procesului înlănţuit.

Discutăm în continuare principalele tipuri de reacţii radicalice decurgînd în mediu lichid.

2.5.1.4.1. **Recombinarea atomilor în soluţie.** În fază gazoasă recombinarea atomilor se produce prin ciocniri triple între doi atomi şi o a treia particulă (moleculă, atom), care adesea dezactivează molecula excitată formată din atomi. În soluţie cea de a treia particulă, reprezentînd molecula solventului, este prezentă întotdeauna, iar viteza recombinării atomilor este limitată de difuzia sa. Constantele vitezei de recombinare a atomilor de hidrogen, brom şi iod sînt extrem de apropiate şi variază în limitele $1—3 \cdot 10^{10}$ l/mol.s (Tabela 49/. Întrucît în fiecare act elementar al recombinării dispar doi atomi şi rezultă o singură moleculă, în condiţii staţionare :

$$v_1 = 2k[x]^2 \qquad [2—85]$$

în care :

v_1 — viteza de iniţiere ; k—constanta vitezei de recombinare ; $[x]$- concentraţia în radicali liberi.

Constanta vitezei de difuzie este legată de coeficientul de difuzie prin ecuaţia [2—86] [75]:

$$k_D = 4\pi\sigma DN/1000 \qquad [2—86]$$

unde : σ — diametrul particulei ce difuzează (cm) ; N — numărul lui A v o g a d r o; D- coeficientul de difuzie cm^2/s ; k_D se exprimă în $l/mol.s^{-1}$.

Utilizînd ecuaţia lui S t o c k e s - E i n s t e i n:

$$D = KT/3\pi\eta\sigma \qquad [2—87]$$

Tabela 49

Constantele vitezelor de recombinare ale atomilor în soluție [77]
($\theta = 4,57 \cdot T/1000$)

Atomul	Solventul	t°C	lg(2k)	Metoda
H	H_2O ; pH = 3	25	10,08	IR
H	H_2O ; pH = 0,4–3	25	10,415	IR
H	H_2O ; pH = 0,1–1,0	25	10,48	IR
H	H_2O ; pH = 2	25	10,30	IR
Br	CCl_4	25	10,6	FM*
I	CCl_4	15–35	14,40–5,6/θ	MS**
I	CCl_4	25	10,06	FM
I	CCl_4	25–50	12,49–3,2/θ	FM
I	CCl_4	25	10,64	FM
I	CCl_4	25	10,30	FM
I	n-C_6H_{14}	15–35	12,20–2,4/θ	MS
I	n-C_6H_{14}	25	10,30	MS
I	n-C_6H_{14}	25	10,64	MS
I	n-C_6H_{14}	25	10,56	MS
I	$Cl_2C{=}CCl{-}CCl{=}CCl_2$	15–35	12,50–3,3/θ	MS

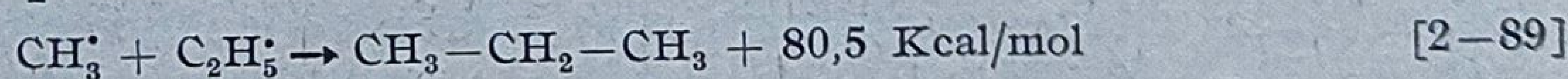
* Metoda Flesch
** Metoda sectorului

k_D se poate exprima în funcție de viscozitate:

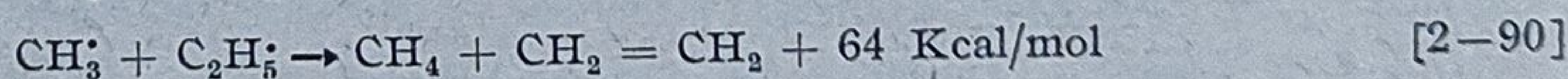
$$k_D = 8RT/3000\,\eta \qquad [2-88]$$

Conform acestei relații produsul $k_D \sigma\, T^{-1}$, pentru diferiți solvenți trebuie să fie constant. Astfel în cazul atomilor de iod, la temperatura de 25° și funcție de solvenți, el ia următoarele valori: în n–C_6H_{14} — $1,29 \cdot 10^5$; în CCl_4 — $2,22 \cdot 10^5$, iar în C_4Cl_6 — $6,15 \cdot 10^5$. Întrucît viscozitatea mediului depinde de dimensiunile și forțele de interacțiune între molecule și solvent, iar coeficientul de difuzie este determinat de interacțiunea particulă difuzată — moleculă de solvent, ecuația lui Stockes-Einstein conduce la valori aproximative pentru difuzia atomilor în medii lichide [76].

2.5.1.4.2. **Disproporționarea și recombinarea radicalilor.** Radicalii alchilici pot interacționa pe două căi — *prin recombinare*, generînd legături de tip C—C sau prin *disproporționare*, ceea ce implică deplasarea unui atom de hidrogen de la un radical la altul și transformarea lor în două molecule stabile, una de tip olefinic, cealaltă parafinică:



$$CH_3^{\bullet} + C_2H_5^{\bullet} \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_3 + 80,5 \text{ Kcal/mol} \qquad [2-89]$$



$$CH_3^{\bullet} + C_2H_5^{\bullet} \rightarrow CH_4 + CH_2 = CH_2 + 64 \text{ Kcal/mol} \qquad [2-90]$$

S-a constatat, în cazul radicalilor alchilici că raportul dintre cele două tipuri de reacții, în fapt raportul constantelor de viteză k_d/k_r* variază în limitele 0,1—1 (Tabela 50). Diferența dintre energiile de activare ale

* k_d, k_r — constanta vitezei de disproporționare, respectiv recombinare

Tabela 50

Raportul dintre disproporționarea și recombinarea radicalilor cu valanță liberă la atomul de carbon [77]
($\theta = 4{,}57 \cdot T/1000$)

Radicali	Solvent	t°C	lg k_d/k_r
$CH_3^{\cdot} + {}^{\cdot}C_2H_5$	n-C_7H_{16} + $CH_2 = CHC_6H_5$	−75—100	$\bar{2}$,416—0,40/θ
$CH_3^{\cdot} + .C_2H_5$	$(CH_3)_2CHCH_2C(CH_3)_3$	0	$\bar{2}$,875
$CH_3^{\cdot} + .C_2H_5$	$HO-CH_2-CH_2-OH$	0	$\bar{2}$,965
$2C_2^{\cdot}H_5$	$(CH_3)_2-CHCH_2C(CH_3)_3$	65	$\bar{1}$,16
$2C_2^{\cdot}H_5$	$(CH_3)_2-CHCH_2C(CH_3)_3$	0	$\bar{1}$,25
$2C_2^{\cdot}H_5$	$C_6H_5-CH_3$	0	$\bar{1}$,27
$2C_2^{\cdot}H_5$	$(CH_3)_2-CHOH$	0	$\bar{1}$,305
$2C_2^{\cdot}H_5$	$HO-CH_2-CH_2-OH$	0	$\bar{1}$,415
$2C_2^{\cdot}H_5$	$HO-CH_2-CH_2-OH$	65	$\bar{1}$,38
$2C_2^{\cdot}H_5$	fază gazoasă	0	$\bar{1}$,115
$2C_2^{\cdot}H_5$	n-C_7H_{16}	−75—99	$\bar{2}$,94+0,37/θ
$2C_6H_5(CH_3)_2C^{\cdot}$	$C_6H_5CH(CH_3)_2$	20—60	$\bar{2}$,73
2-ciclo C_6H_{11}	ciclo C_6H_{12}	23	0,04
$2CH_3-\dot{C}H-OH$	H_2O	23	$\bar{1}$,40
(ciclohexil)$^{\cdot}$—OH	ciclo $C_6H_{11}-OH$	25	0,30
$2-CH_2\dot{C}(CH_3)-COOCH_3$	$CH_2=CH(CH_3)-COOCH_3$	0—60	1,99—2,26/θ

disproporționării și recombinării, în cazul radicalilor discutați ($CH_3^{\cdot}$ și $C_2H_5^{\cdot}$) este 0,4 Kcal/mol ; prin trecere în stare solidă lg k_d/k_r nu mai depinde de temperatură [78].

Radicalii oxialchilici formează prin recombinare dioli, iar prin disproporționare alcooli și combinații carbonilice :

$$2CH_3-\dot{C}H-OH \begin{cases} \xrightarrow{k_r} CH_3-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH}-CH_3 \\ \xrightarrow{k_d} CH_3-CHO + CH_3-CH_2-OH \end{cases} \qquad [2-91]$$

Prin metode cinetice este posibilă determinarea constantelor globale ale vitezei reacțiilor reciproce ale radicalilor alchilici precum rezultă din tabela 51, în care se prezintă valorile lg $2k$ în care $k = k_d + k_r$.

Din tabelă se remarcă că radicalii $C_2H_5^{\cdot}$, $(CH_3)_3C^{\cdot}$, $C_6H_5CH_2^{\cdot}$, $CH_3\dot{C}HOH$, reacționează reciproc având constante ale vitezei de reacție foarte ridicate $1-5 \cdot 10^9$ l/mol.s, apropiate de constantele vitezelor de difuzie ale radi-

Tabela 51

Constantele globale ale vitezei de reacţie între radicalii cu valenţa liberă la atomul de carbon [77]

Radicalul	Solventul	t°C	lg(2k)	lg(2A	E Kcal/mol	Metoda
1	2	3		5	6	7
$\dot{C}_2H_5$	C_2H_6	−140 −170	0,51 (30°)	10,11	0,83	IR
$CH_3(CH_2)_3\dot{C}H_2$	n-C_5H_{12}	25	9,30	—	—	MS
$C_6H_5\dot{C}H_2$	C_2H_5OH+ $(CH_2OH)_2-CHOH$	25	7,60	—	—	IR
$C_6H_5\dot{C}H_2$	parafină	23	7,90	—	—	FM
$C_6H_5\dot{C}H_2$	$C_6H_5CH_3$	25	9,91	—	—	MS
$\dot{C}Cl_3$	$CHCl_3$	24	7,845	—	—	MS
$\dot{C}Cl_3$	$CH_2=CHOCOCH_3$	25	8,025	—	—	CNS*
$\dot{C}Cl_3$	$CH_2=CHOCOCH_3$	25	7,725	—	—	MS
$\dot{C}Cl_3$	$CHCl_3$	25	8,21	—	—	MS
$\dot{C}Cl_3$	$CH_2=CHOCOCH_3$	25	8,00	—	—	MS
$\dot{C}Cl_3$		25	8,00	—	—	CNS
H	RH		6,85	—	—	MS
$C_6H_5\dot{C}HCH_3$	RH	60	8,30	—	—	CNS
$CH_3(CH_2)_4CH=CH-\dot{C}H$ | $C_2H_5OCO(CH_2)_7CH=CH-\dot{C}H$	RH	25	7,18	—	—	CNS
$CH_2=C(CH_3)(CH_2)_3C(CH_3)=$ $=CH-\dot{C}H-CH_2$ | $CH_2=(CH_3)C(CH_2)_3CH_3C=CH$	RH	25	8,415	—	—	CNS
$(CH_3)_3\dot{C}$	ciclo C_6H_{12}	25	9,30	—	—	MS
$C_6H_5\dot{C}(CH_3)_2$	RH	60	6,70	—	—	CNS
$(CH_3)_2\dot{C}CN$	C_6H_5Cl	60	8,30	—	—	CNS
$(CH_3)_2\dot{C}CN$	C_6H_6	25	9,64	—	—	RES
—CN	C_6H_6	25	9,64	—	—	RES
$CH_3-\dot{C}HOH$	H_2O	23	9,04	—	—	IR
$CH_3-\dot{C}HOH$	H_2O	23	9,15	—	—	IR
$CH_3-\dot{C}HOH$	H_2O	23	9,30	—	—	IR
—OH	RH	25	8,53	—	—	IR
—OH	$RH+CH_2=C(CH_3)_2$	25	8,32	—	—	IR

Tabela 51 (continuare)

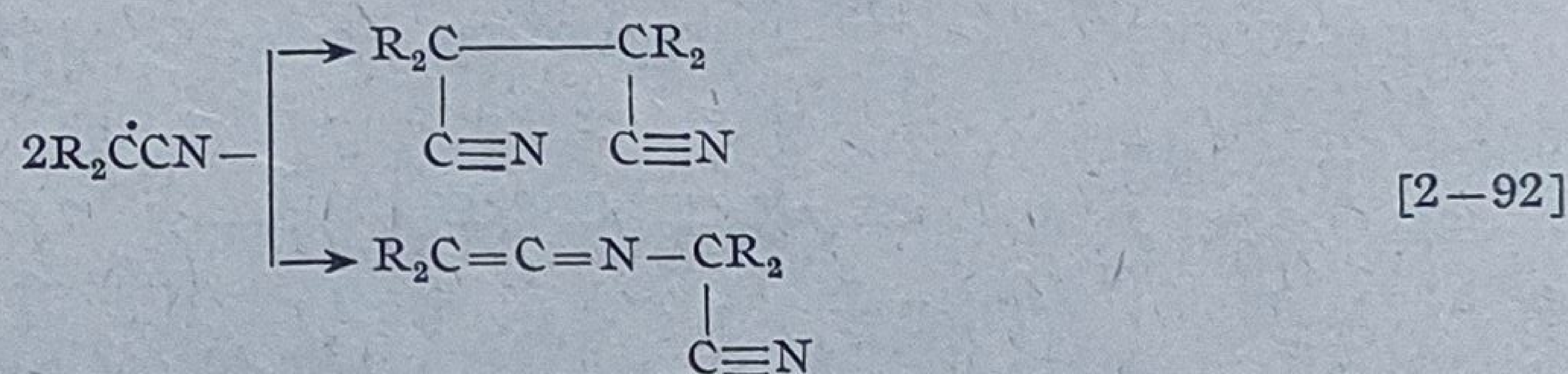
1	2	3	4	5	6	7
$(C_2H_5)_2\dot{C}OH$	$(CH_3)_2CHOH$	25	7,77	—	—	FM
$-CH_2-\dot{C}H_2-$	C_6H_6	83	9,02	—	—	MS]
$-CH_2-\dot{C}H_2$	C_2H_2	−20	8,66	—	—	MS
$C_6H_5\dot{C}HCH_2-$	$CH_2=CHC_6H_5$	0—25	6,45	8,505	2,8	CNS
$C_6H_5\dot{C}HCH_2-$	$CH_2=CHC_6H_5$	28	6,78	—	—	CNS
$C_6H_5\dot{C}HCH_2-$	$CH_2=CHC_6H_5$	15—25	6,48 (25°)	8,505	2,8	CNS
$C_5H_5\dot{C}HCH_2-$	$CH_2=CHC_6H_5$	0—60	7,86 (60°)	9,27	2,4	MS
p-$CH_3OC_6H_4\dot{C}H_2-$	$CH_2=CHC_6H_4OCH_3$	0	6,25	—	—	CNS
$-CH_2\dot{C}HCOOCH_3$	$CH_3COOC_2H_5$	25—60	6,55	—	—	MS
$-CH\dot{C}HCOOCH_3$	$CH_3COOC_2H_5$	30—60	6,63 (30°)	10,45	5,3	MS
$-CH_2\dot{C}HCOOCH_3$	$CH_3COOC_2H_5$	28	8,00	—	—	CNS
$-CH_2\dot{C}HCOOC_4H_9$	$CH_2=CHCOOC_4H_9$	25	6,92	—	—	CNS
$-CH_2\dot{C}HCOOC_4H_9$	$CH_2=CHCOOC_4H_9$	25	8,52	—	—	CNS
$-CH_2\dot{C}HCOOC_4H_9$	$CH_2=CHCOOC_4H_9$	25	4,255	—	—	MS
$-CH_2\dot{C}-COOCH_3$ CH_3	$CH_2=C(CH_3)COOCH_3$	30—60	7,39 (30°)	9,41	2,8	MS
$-CH_2\dot{C}COOCH_3$ CH_3	$CH_2=C(CH_3)COOCH_3$	24—50	7,82 (24°)	8,555	1,0	MS
$-CH_2\dot{C}COOCH_3$ CH_3	$CH_2=C(CH_3)COOCH_3$	28	7,41	—	—	CNS
$-CH_2\dot{C}-COOC_3H_7$ CH_3	$CH_2=C(CH_3)COOC_3H_7$	30	7,65	—	—	MS
$-CH_2\dot{C}-COOC_4H_9$ CH_3	$CH_2=C(CH_3)COOC_4H_9$	28	8,255	—	—	CNS
$-CH_2\dot{C}CH_2CH(CH_3)_2$ CH_3	CH_3 $CH_2=CCO_2C(CH_3)_2$	20—90]	7,15 (30°)	7,95	1,1	MS
$-CH_2\dot{C}-CH(CH_3)_2$ CH_3	CH_3 $CH_2=CCH_2CH(CH_3)_2$	30	7,08	—	—	CNS
$-CH_2\dot{C}HCl$		25—55	9,07 (30°)	12,115	4,2	MS
$-CH_2\dot{C}H-CN$	$HCON(CH_3)_2$	13—40	6,26	—	—	CNS
$-CH_2\dot{C}HCN$	$HCON(CH_3)_2$	0—60	7,90 (60°)	—	—	MS

Tabelul 51 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7
$-CH_2\dot{C}HCN$	$HCON(CH_3)_2$	60	8,89	—	—	MS
$-CH-\dot{C}HCN$	$CH_2=CHCN$	25	7,09	—	—	CNS
$-CH_2\dot{C}HCONH_2$	H_2O	25	7,16	—	—	MS
$-CH_2\dot{C}HCONH_2$	H_2O	10—40	7,21 (30°)	10,11	4,0	MS
$-CH_2\dot{C}H-C_5H_4N$	$CH_2=CH-C_5H_4N$	25	6,48	—	—	CNS
$-CH_2\dot{C}H-C_5H_4N$	$CH_2=CH-C_5H_4N$	25	7,52	—	—	MS
$-CH_2\dot{C}H-C_5H_3N-CH_3$	$CH_2=CH-C_5H_3N-CH_3$	25	6,95	—	—	CNS

* CNS — Cinetica nestaţionară a reacţiilor înlănţuite.

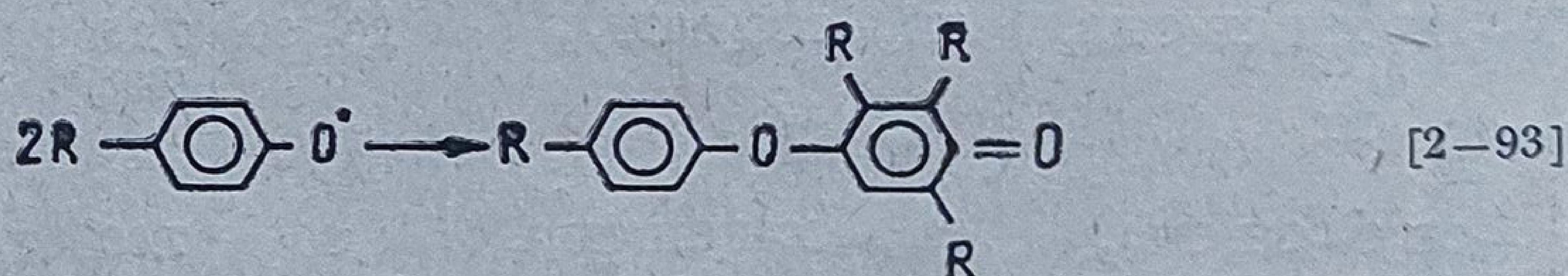
calilor [79—84]. Radicalii cu azot, de tipul $R_2\dot{C}CN$ adiţionează reciproc cu formarea legăturilor C—C, sau C—N [85]:



[2—92]

În cazul *radicalilor tetraalchilici, cumilici, triclormetilici*, reacţiile reciproce decurg în condiţiile unor constante ale vitezelor de reacţie sensibil mai mici comparativ cu ale vitezelor de difuzie.

Radicalii hidroxilici ($HO^\cdot$) se recombină cu viteze comparabile cu ale difuziei (Tabela 52), iar cei fenoxilici substituiţi în poziţiile 2, 4, 6 dimpotrivă reacţionează mult mai lent, reacţia fiind în principal de *tip „cap-coadă"*:



[2—93]

Radicalul hidroperoxidic $HOO^\cdot$, prezintă proprietăţi amfotere şi în soluţii apoase, în funcţie de *pH*, se găseşte în mai multe forme: $HOO^\cdot$, O_2^- şi $H_2O_2^{\cdot+}$. La $pH \geqslant 5$ echilibrul:



$$HO_2^\cdot \rightleftarrows H^+ + O_2^- \quad [2-94]$$

Tabela 52

Recombinarea radicalilor HO· şi RO· [77]

Radicalul	Solventul	t°C	lg(2k)	lg(2A)	E Kcal/mol	Metoda
HO·	H_2O; $pH = 7$	25	9,9	—	—	MRC*
HO·	H_2O; $pH = 0,4-3$	25	10,08	—	—	IR
$(CH_3)_3CO\cdot$	CCl_4	10—55	8,32	8,32	0	MS
$C_6H_5O\cdot$	H_2O	20	9,03	—	—	FM
$(CH_3)_2CH$–⬡–O·	ciclo-C_6H_{12}	25	0,92	—	—	Cinetică
p-$HOC_6H_4O\cdot$	H_2O; $pH = 7$	25	9,34	—	—	IR
⬡–O·	parafină	20	7,60	—	—	FM
H_3C–⬡–O·	CCl_4	20	8,48	—	—	FM·
C_2H_5–⬡–O·	CCl_4	20	7,42	—	—	FM
CH_3O–⬡–O·	$CHCl_3$	—30	5,70	—	—	RMN
$(CH_3)_2CH$–⬡–O·	C_6H_6	10—50	0,41 (10°)	5,24	6,23	Cinetică
$(CH_3)_2CH$–⬡–O·	ciclo-C_6H_{12}	10—50	0,75 (10°)	4,91	5,50	Idem
$(CH_3)_2CH$–⬡–O·	p-$CH_3OC_6H_4OH$	10—50	0,55 (10°)	6,13	7,20	Idem
$(CH_3)_2CH$–⬡–O·	C_6H_5CN	10—50	0,70 (10°)	7,02	8,16	Idem
$(CH_3)_2CH$–⬡–O·	C_6H_5Cl	10—50	0,50 (10°)	5,88	6,94	Idem
$C_2H_5(CH_3)CH$–⬡–O·	C_6H_6	10—50	1,78 (10°)	5,22	7,04	Idem
⬡(H)–⬡–	C_6H_6	10—50	0,10 (10°)	6,23	7,93	Idem
$(C_6H_5)_2CH$–⬡–O·	ciclo-C_6H_{12}	25	0,62	—	—	Idem

* MRC — metoda reacţiilor concurente

Tabela 52 (continuare)

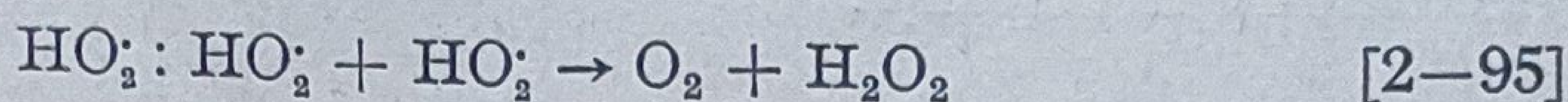
Radicalul	Solventul	t°C	lg(2k)	lg(2A)	E Kcal/mol	Metoda
$(H_5C_6)(C_6H_5CH_2O)CH-C_6H_4-O^{\cdot}$	ciclo-C_6H_{12}	25	0,145	—	—	Idem
$(CH_3)_4C_6-O^{\cdot}$	parafină	25	9,00	—	—	FM
	$H_2O + C_2H_5OH$	25	9,20	—	—	FM

Tabela 53

Reacțiile de recombinare ale radicalilor peroxidici

Tipul de radical	Reacția	Literatura
Peroxidic terțiar	$2RO_2^{\cdot} \rightarrow (ROOOOR) \rightarrow 2\overline{RO^{\cdot}} + O_2$ $2\overline{RO^{\cdot}} \rightarrow ROOR$	[88]
	$2RO_2^{\cdot} -$ → $ROOR + O_2$ / → $2RO^{\cdot} + O_2$	[77]
	$2RO_2^{\cdot} \rightarrow O_2 + 2\overline{RO^{\cdot}} -$ → ROOR / → $2RO^{\cdot}$	[88]
Peroxidic secundar	$2R_2CHOO^{\cdot} \rightarrow R_2C{=}O + R_2CHOH + O_2$	[90]
	$2R_2CHOO^{\cdot} \rightarrow (R_2CHOOOOCHR_2) \downarrow R_2C{=}O + R_2CHOH + O_2$	[91]
	$2R_2CHOO^{\cdot} \rightarrow (R_2CHOOOOCHR_2) \downarrow R_2C{=}O + R_2CHOH + O_2$	[91]
	$2RO_2^{\cdot} \rightarrow (ROOOOR) \rightarrow 2\overline{RO^{\cdot}} + 3O_2$	[92]
	$RO_2^{\cdot} \rightarrow$ ruperea legăturii C—C	[93]
	$2RO_2^{\cdot} \rightarrow$ ruperea legăturii C—C	
	2 ciclohexil($OO^{\cdot}$)(H) → ciclohexenă + ciclohexil(OOH)(H) $+ O_2 + 28 \frac{Kcal}{mol}$	[93]

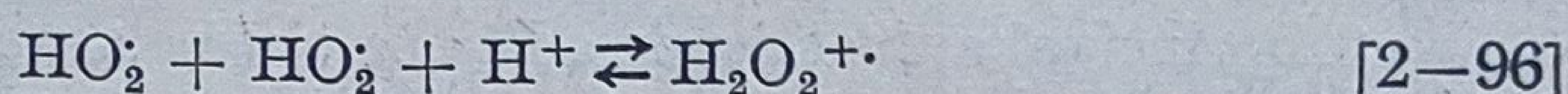
este deplasat spre dreapta [86], iar la $pH \leqslant 2$ spre stînga, cînd se desfăşoară reacţia de disproporţionare:



$$HO_2^{\cdot} : HO_2^{\cdot} + HO_2^{\cdot} \rightarrow O_2 + H_2O_2 \qquad [2-95]$$

Este interesant de relevat că reacţia de transfer electronic dintre 2 ion-radicali O_2^{-} se desfăşoară mai rapid, decît reacţia adiabatică, bazată pe transferul atomului de hidrogen între doi radicali $HO_2^{\cdot}$ cu caracter neutru.

În medii puternic acide, la $pH < 1$ se produce protonizarea:



$$HO_2^{\cdot} + HO_2^{\cdot} + H^{+} \rightleftarrows H_2O_2^{+\cdot} \qquad [2-96]$$

cînd constanta vitezei de reacţie a radicalilor $HO_2^{\cdot}$ depinde de puterea ionică a soluţiei, fapt caracteristic pentru interacţiunea ion-ion.

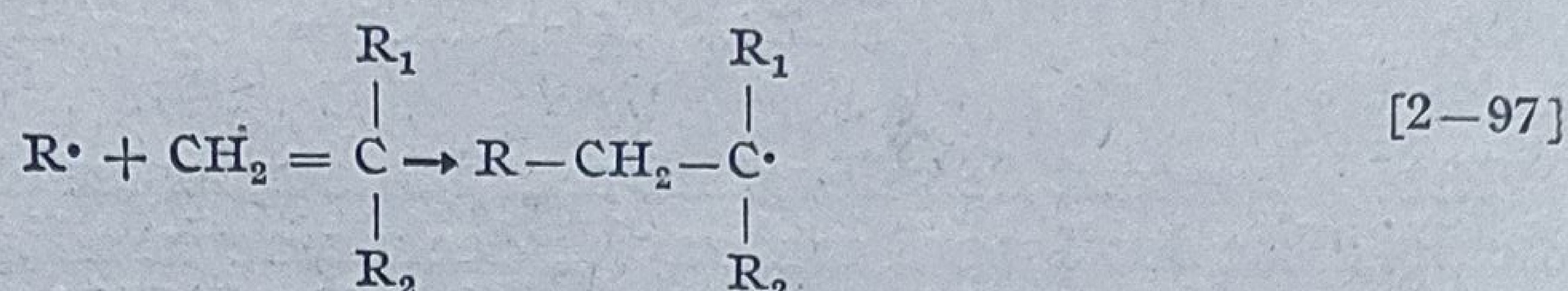
Comportarea radicalilor peroxidici terţiari şi secundari, rezultă din tabela 53, iar a celor conţinînd valenţa liberă pe azot sau staniu din tabela 54.

Tabela 54

Reacţiile radicalilor liberi cu valenţa liberă la azot sau staniu [77]

Radicalul	Solventul	t°C	lg(2k)	Metoda
$C_6H_5\dot{N}H$	H_2O	25	9,18	FM
R, N, H_3C, H_3C, =O, N, NH	H_2O	25	8,48	FM
N, R_2N, S, NR_2	H_2O	25	9,38	FM
H, HO, NO_2, H	H_2O	25	9,18	IR
$(C_6H_5)_3Sn^{\cdot}$	Ciclo-C_6H_{12}	25	9,48	MS
$n\text{-}C_4H_9Sn^{\cdot}$	Ciclo-C_6H_{12}	25	9,18	MS

2.5.1.4.3. Reacţiile radicalilor liberi cu diferite substraturi. Din această grupă de procese, face parte adiţia la dubla legătură sau la atomi conţinînd electroni neparticipanţi:



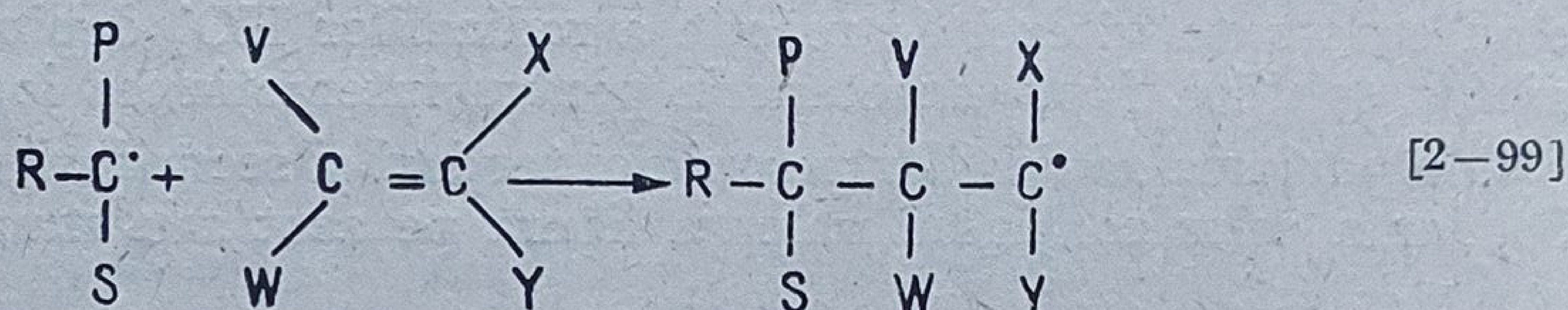
[2—97]



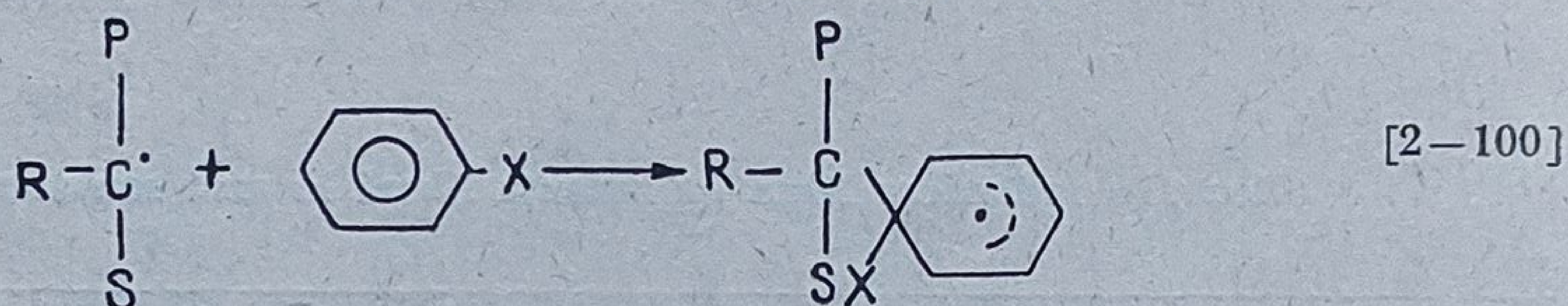
[2—98]

Principial, aceste reacţii reprezintă procese reversibile.

Efectul principal al reacţiei de adiţie la olefine sau aromate este înlocuirea unei duble legături cu două simple, cu furnizarea unui nou radical:

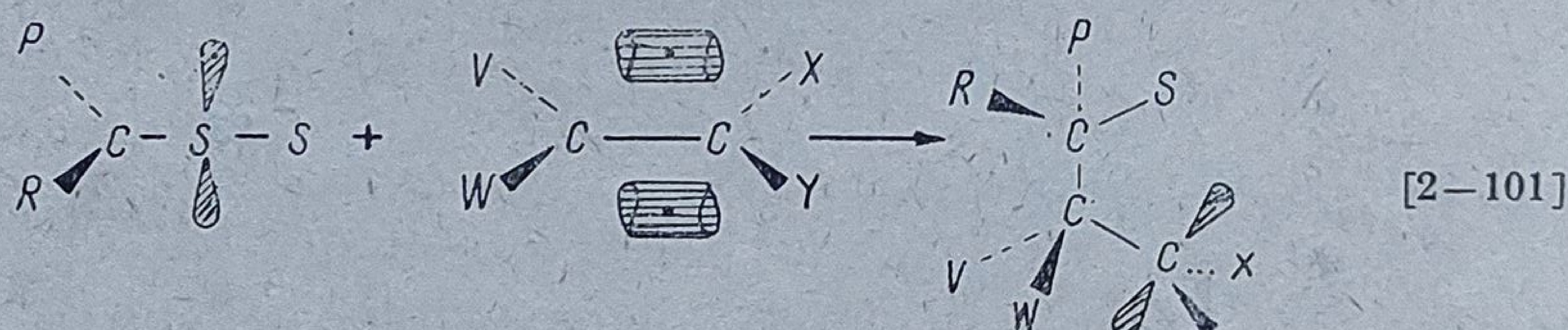


[2—99]



[2—100]

În radicalii organici, electronul neîmperecheat este în genere privit ca un rest de orbital p provenit dintr-un atom de carbon planar sp^2 [87], deşi în unele cazuri s-au propus şi configuraţii sp^3:



[2—101]

Reacţia de adiţie la dubla legătură a radicalului metilic aparţinînd diferitelor combinaţii nesaturate, în fază lichidă, a fost cantitativ studiată de către M. S z w a r c şi c o l a b. Dacă metanul rezultă numai prin reacţia radicalului metilic cu un compus standard (izooctan) se obţine următoarea relaţie între constantele vitezelor de reacţie:

$$\frac{k_2}{k_1} \frac{(\Delta CH_4/\Delta CO_2)HS - (\Delta CH_4/\Delta CO_2)M}{(\Delta CH_4/\Delta CO_2)} \frac{[HS]}{[M]} \qquad [2-102]$$

în care: $(\Delta CH_4/\Delta CO_2)HS$ şi $(\Delta CH_4/\Delta CO_2)M$—raportul randamentelor CH_4 şi CO_2 în absenţa şi în prezenţa combinaţiei nesaturate;

[HS] — concentraţia donorului de hidrogen HS

[M] — concentratia combinaţiei nesaturate

Prin adăugare de combinaţii nesaturate la acelaşi donor de hidrogen (izooctan) a fost posibilă determinarea afinităţii radicalului metilic pentru diferiţi monomeri (Tabela 55). S-a constatat că efectul de conjugare şi supraconjugare cu dubla legătură sporeşte reactivitatea acesteia. Astfel în seria etilenă—propilenă-izobutilenă există această interdependenţă, iar conjugarea dublei legături cu grupele C=O, C≡N şi nucleele fenilice confirmă aceeaşi concluzie. Introducerea unui al doilea substituient în poziţia α are aceeaşi consecinţă, iar în poziţia β, dimpotrivă scade reactivitatea dublei legături, ceea ce poate fi explicat dacă se iau în considerare împiedicările sterice.

Tabela 55

Reactivitatea dublei legături, faţă de radicalul metilic la 65°C [70]

Molecula	k_2/k_1	Molecula	k_2/k_1
Etilen	34	Stiren	796
Propilen	22	α-metilstiren	926
Cis-butilenă	3,4	*Trans*-stilben	109
Trans-butilenă	6,9	1,1 difeniletilen	1590
Izobutilenă	36	Trifeniletilen	46
Trimetiletilen	5,6	Tetrafeniletilen	210
Butadien-1,3	2015	Acetat de vinil	37
Hexadien-1,4	180	Metacrilat de metil	1420
Tetracloretilen	0,3	Acrilonitril	1540
Tetrafluoretilen	342	Benzoat de vinil	92
		Maleat de dietil	264

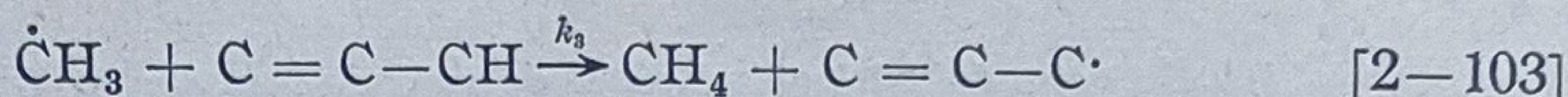
O altă constatare interesantă, se referă la constanta vitezei de adiţie a radicalilor la dubla legătură, care creşte în funcţie de substituient, ca şi energia termochimică de conjugare a dublei legături (Tabela 56). Mărirea valorii constantei de viteză este în întregime condiţionată de scăderea energiei de activare, în timp ce preexponentul B_2 rămîne practic constant.

Tabela 56

Abaterile termochimice în funcţie de aditivitate pentru cîţiva monomeri şi radicali [70]

Monomerul	Q Kcal/mol	Radicalul	Q Kcal/mol
Etilenul	0	Metil	0
Acetatul de vinil	0	Etil	2,5
1-Alchene	1	*n*-propil	0
Metacrilat de metil	2,4	*i*-propil	9,5
Stiren	4,1	Alil	22(?)
Butadienă	5,2	Benzil	15
α-metil stiren	5,8		
Izopren	7,4		
2,3-Dimetilbutadienă	8,1		

Cînd molecula conţine alături de dubla legătură şi un atom de hidrogen, în prezenţa radicalului se pot iniţia două reacţii concurente, caracterizate prin rapoartele k_2/k_1 şi k_3/k_1 (k_3 — constanta vitezei de scindare a atomului de hidrogen mobil din molecula nesaturată) [94]:



$$\dot{C}H_3 + C=C-CH \xrightarrow{k_3} CH_4 + C=C-C\cdot \qquad [2-103]$$

În tabela 57 sînt redate cîteva valori ale rapoartelor vitezelor de reacţie, ce se stabilesc în aceste condiţii. De obicei $k_3/k_2 < 1$, deci probabilitatea

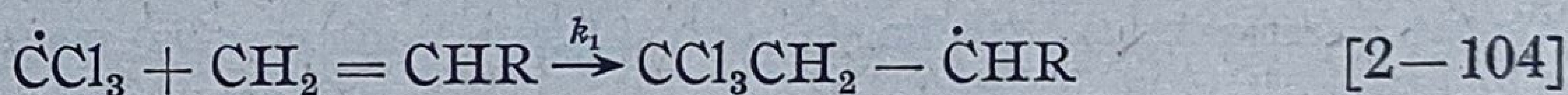
Tabela 57

Probabilitatea relativă a adiţiei radicalului $\dot{C}H_3$ la dubla legătură şi scindarea atomului de hidrogen [93]

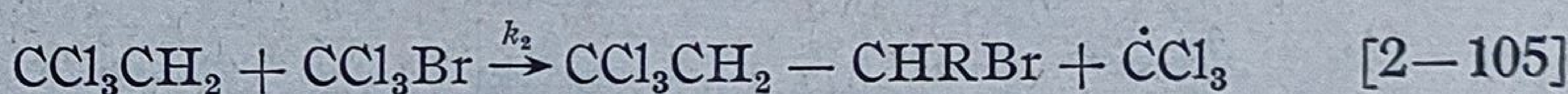
Molecula	Temperatura °C	k_2/k_1	k_3/k_1	k_3/k_2
Acetat de alil	65	8,4	1,9	10,23
Cis-butilenă-2	85	5,7	1,6	0,28
	65	3,3	3,1	0,95
Trans-butilenă-2	65	6,9	4,7	0,7
i-butilenă	65	36	2,2	0,06
Acetat de vinil fenil	65	92	55	0,6
	85	62	51	0,8

reacţiei de adiţie la dubla legătură este mai mare decît cea a scindării hidrogenului mobil α-metilenic. Valorile tabelei 57 prezintă interes pentru polimerizarea olefinelor superioare şi combinaţiilor alilice.

Date cantitative cu privire la adiţia $\dot{C}Cl_3$ la dubla legătură a obţinut H. Melville şi colab. [95, 96], studiind *reacţia triclorbrommetanului* cu o serie de combinaţii vinilice, reacţie ce decurge după un mecanism înlănţuit, în două stadii:

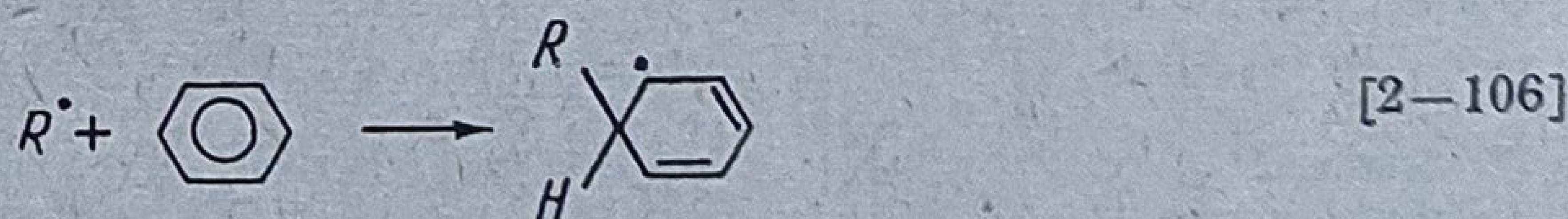


$$\dot{C}Cl_3 + CH_2=CHR \xrightarrow{k_1} CCl_3CH_2-\dot{C}HR \qquad [2-104]$$

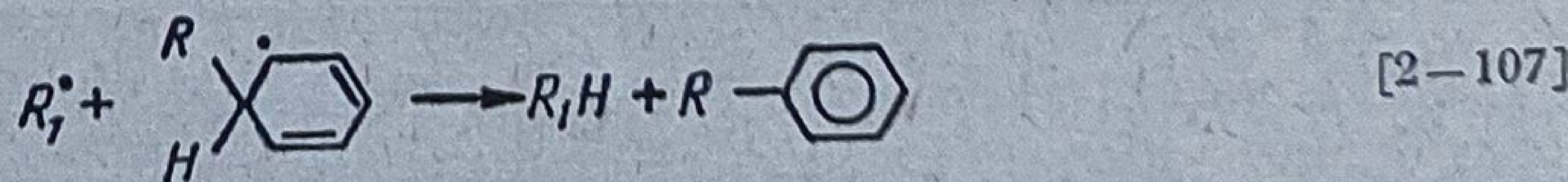


$$CCl_3CH_2 + CCl_3Br \xrightarrow{k_2} CCl_3CH_2-CHRBr + \dot{C}Cl_3 \qquad [2-105]$$

Recent, s-a stabilit că reacţia radicalică, homolitică de substituţie în seria aromatică cunoaşte stadiul adiţiei radicalului la nucleu:



urmat de trecerea atomului de hidrogen la un radical oarecare:

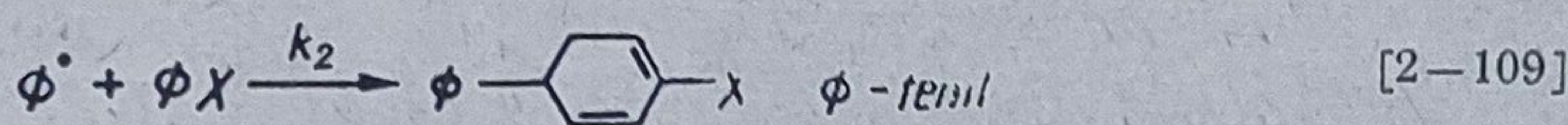


Radicalul $R_1^{\cdot}$ poate fi de aceeaşi natură cu radicalul $R^{\cdot}$. Confirmarea acestui mecanism de reacţie este dată prin studierea fenilării radicalice, utilizînd combinaţii aromatice deuterate [97].

D. H e y şi c o l a b. [98] a urmărit capacitatea relativă de reacţie a diferitelor combinaţii aromatice cu radicalul fenil, determinînd compoziţia difenililor rezultaţi prin descompunerea peroxidului de benzoil sau unui alt compus aromatic în măsură să formeze radicali fenil. Calculul reactivităţilor relative se bazează pe presupunerea că în amestecuri echimoleculare ale combinaţiilor aromatice, raportul cantităţilor difenililor formaţi este egal cu raportul constantelor vitezelor de reacţie:



[2—108]



[2—109]

(este posibilă formarea a trei izomeri)

Raportul

$$\frac{\Delta(C_6H_5 - C_6H_4X)}{\Delta(C_6H_5 - C_6H_5)} = \frac{\Phi X}{\Phi H} K \qquad [2-110]$$

denumit „*afinitatea pentru fenil*" permite determinarea reactivităţii compusului dat în raport cu benzoilul.

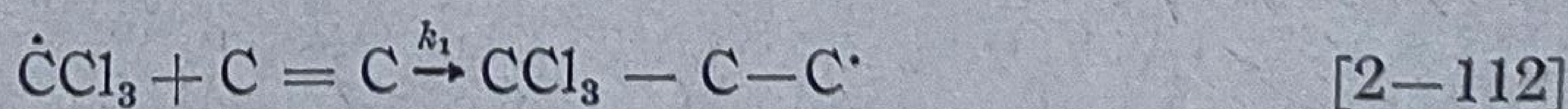
E. F a r e n h o r s t şi c o l a b. [99] au cercetat cantitativ adiţia radicalului dimetilcianmetil la diferiţi derivaţi ai antracenului cu substituienţi polari în poziţia 9. Scindarea dinitrilului acidului azoizobutiric în soluţie de metilciclohexan s-a condus în prezenţa unor mici cantităţi de antracen, cînd valoarea $\ln(A_0)/(A)$, în care: A — concentraţia antracenului, A_0— concentraţia iniţială a antracenului, după un timp oarecare de reacţie devine proporţională cu constanta vitezei de adiţie:



$$R^{\cdot} + A \rightarrow R - A^{\cdot} \qquad [2-111]$$

$R^{\cdot}$ — radicalul dimetilcianmetil. Radicalul adiţionează în poziţia 10. S-a dovedit că introducerea atît a *substituienţilor electronodonori* (CH_3, C_2H_5, OCH_3), cît şi a celor *electronoacceptori* (Br, Cl, CN) activează poziţia 10 a antracenului.

E. K o o y m a n şi E. F a r e n h o r s t [100] au studiat cantitativ adiţia radicalului $\dot{C}Cl_3$ la diferite hidrocarburi policiclice, utilizînd spre exemplu tetraclorura de carbon la hexadecen-1 sau a bromtriclormetanului la stiren:



$$\dot{C}Cl_3 + C = C \xrightarrow{k_1} CCl_3 - C - C^{\cdot} \qquad [2-112]$$

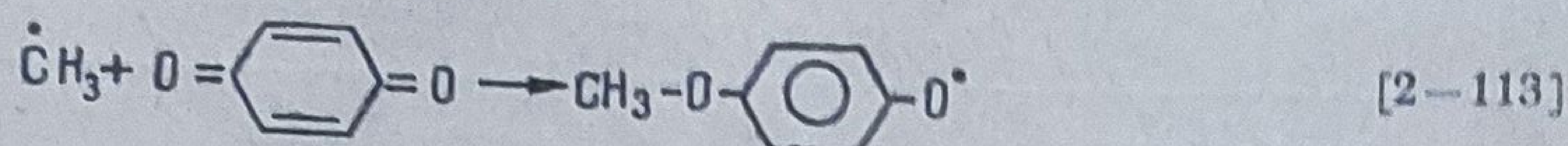
rezultatele obţinute fiind redate în tabela 58.

Tabela 58

Reactivitatea relativă a hidrocarburilor policiclice în reacţia de adiţie a radicalului $\dot{C}Cl_3$ la 91 °C [100]

Molecula	k_2/k_1 redistribuită la numărul centrelor active	Energia de localizare	Indicele valenţei libere
	10^{-4}	2,54	0,081
	$7 \cdot 10^{-4}$	2,38	0,118
	$7 \cdot 10^{-4}$	—	0,121
	$4 \cdot 10^{-3}$	2,30	0,134
	10^{-2}	2,30	0,134
	$3,3 \cdot 10^{-2}$	2,24	0,139
	0,3	2,19	0,151
	0,50	2,16	0,163
	1,85	2,13	0,180
	11,0	2,01	0,202
	26,0	1,93	0,212
	30,0	2,04	0,196
	70,0	1,94	0,212

În cazul chinonelor, reacţia cu radicalul metil este:



[2—113]

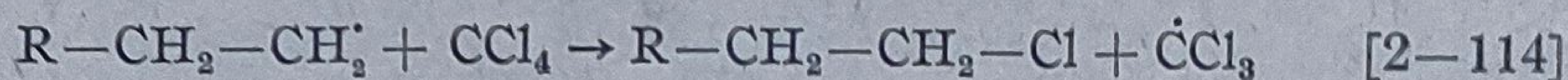
Reactivitatea acestui radical cu diferite chinone rezultă din tabela 59.

Tabela 59

Reactivitatea chinoneior faţă de radicalul $\dot{C}H_3$ la 65°C [101]

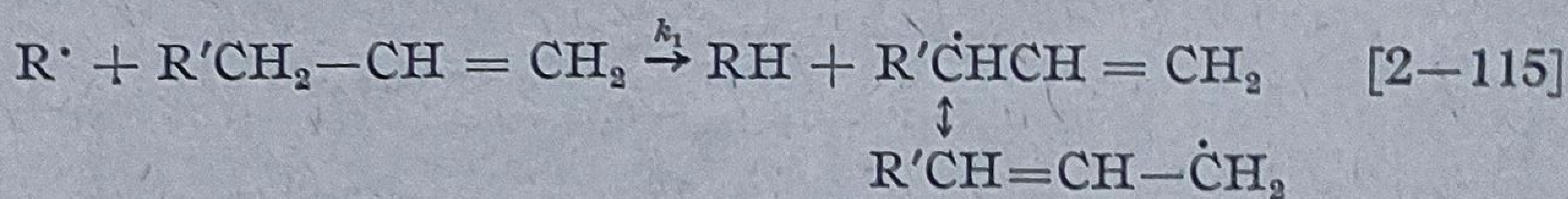
Chinona	Reactivitatea relativă în raport cu:		Potenţialul oxidoreducător normal, v
	benzenul	benzochinona	
n-Benzochinonă	15200	1,00	0,715
Metilbenzochinonă	10400	0,68	0,656
2,5 Dimetilbenzochinonă	6500	0,43	0,598
Tetrametilchinonă	790	0,052	0,466
2,5-Diclorbenzochinonă	8000	0,42	—
2,6-Diclorbenzochinonă	27000	1,71	0,736
Cloranil	39200	2,59	0,740
1,4-Naftochinonă	38400	2,54	0,748
1,2-Naftochinonă	300	0,92	0,699
2-Metil-1,4 naftochinonă	4900	0,32	0,484
Fenantrachinonă	700	0,046	—
2,3-Diclor 1,4 naftochinonă	90	0,006	—
2 Terţiarbutilantrachinonă	90	0,006	—
Antrachinonă	—	—	0,154

Reacţiile de substituţie a radicalilor presupun dispariţia unor radicali şi formarea altora; acest proces fundamentează *transferul de lanţ* din chimia polimerilor:



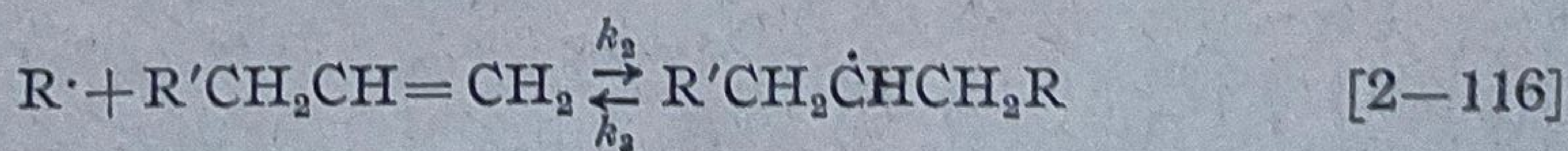
$$R—CH_2—\dot{C}H_2 + CCl_4 \rightarrow R—CH_2—CH_2—Cl + \dot{C}Cl_3 \qquad [2—114]$$

Un caz particular este *scindarea alilică* bazată pe extragerea unui hidrogen de la un atom de carbon dublu legat:



$$R^{\cdot} + R'CH_2—CH = CH_2 \xrightarrow{k_1} RH + R'\dot{C}HCH = CH_2 \updownarrow R'CH{=}CH—\dot{C}H_2 \qquad [2—115]$$

Radicalul alilic este în unele cazuri mult mai puţin stabil decît cel obţinut prin adiţia [2—115]; în acest caz se produce atacul direct şi fixarea la dubla legătură:



$$R^{\cdot} + R'CH_2CH{=}CH_2 \underset{k_3}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} R'CH_2\dot{C}HCH_2R \qquad [2—116]$$

Tabela 60

Tipuri de poliradicali stabili

Tipul de poliradical	Reacția de sinteză	Literatura
1	2	3
Poli(nitroradicali)	$-CH_2-CH(C_6H_4F)-$ $\xrightarrow{nitrare}$ $\ldots -CH_2-CH(C_6H_2F(NO_2)_2)-$ $\xrightarrow{H_2N-N(C_6H_5)_2}$ $\ldots -CH_2-CH(C_6H_4-NH-\ldots)-$ (C_6H_5, C_6H_5) $\xrightarrow{oxidare}$ $\ldots -CH_2-CH(C_6H_4-\dot{N}-N(C_6H_5)-C_6H_5)-$	[102, 103]
Polihidrazili	$\ldots -CH_2-CH(C_6H_4-C(Ar)_2Cl) + NH_2-N(C_6H_5)_2 \longrightarrow -CH_2-CH(C_6H_4-C(Ar)_2-NH-N(C_6H_5)_2)-$ $\xrightarrow[(PbO_2)]{oxidare}$ $\longrightarrow$ *Polihidrazili stabili*	[104]
Poli(carboradicali)	$CH_2=CH(C_6H_4-C(OH)R_1R_2)$ $\xrightarrow{polimerizare}$ $-[CH_2-CH(C_6H_4-C(OH)R_1R_2)]-$ I$-R_1 = R_2 = C_6H_5$; II$-R_1 = C_6H_5$; $R_2 = C_6H_4-C_6H_5$; III$-R_1 = R_2 = -C_6H_4-C_6H_5$ $-CH_2-CH(C_6H_4-C(Ar)_2Cl)-$ $\xrightarrow[benzen]{Zn}$ $-CH_2-CH(C_6H_4-\dot{C}(Ar)_2)-$	[104]

Tabela 60 (continuare)

1	2	3
	$-CH_2-CH$ (=O) $\xrightarrow{R-Li}$ $-CH_2-CH-$ (R, OH) $\xrightarrow{CH_3COCl}$ $-CH_2-CH-$ (R, Cl) $\xrightarrow[K-Na]{aliaj}$ $-CH_2-CH-$ (R) R = (CH$_3$, CH$_3$, CH$_3$)	[104]
Poli(radicalioni) (Aducţii metalelor alcaline cu compuşi macromoleculari azo)	$-CH_2-CH-$ ($\dot{C}$ $\bar{O}|^{\ominus}$); $-CH_2-CH-$ ($N|^{\ominus}$, $\dot{C}H$); $-CH_2-CH-$ ($|N|^{\ominus}$, $\dot{N}|$)	[104]

Radicalii cu masă moleculară mică sînt de mare importanţă pentru chimia macromoleculară servind ca iniţiatori, inhibitori sau intermediari în procesele de polimerizare şi distrucţie, mult mai puţin cunoscuţi fiind însă *poliradicalii* stabili. Cîteva reacţii care conduc la obţinerea lor sînt redate în tabela 60 [102—105].

În mediu lichid atomii şi radicalii interacţionează rapid astfel că viteza acestei reacţii depăşeşte pe cea a procesului de difuzie ($k > k_D$). Viscozitatea solventului influenţează de obicei k_D: cu cît ea este mai mare, cu atît constanta de difuzie este mai mică. Întrucît viscozitatea soluţiei creşte pe măsura polimerizării, treptat se observă scăderea constantei vitezei de întrerupere a lanţului [106].

Întrucît combinarea a doi radicali într-o moleculă este însoţită de scăderea volumului liber, este de aşteptat creşterea constantei vitezei de reacţie între 2 radicali liberi pe măsura creşterii presiunii interne a lichidului.

Radicalii liberi, caracterizaţi prin dipolmoment se solvatează în mediu lichid, în prezenţa unui solvent polar, dezvoltîndu-se interacţiuni electrostatice între particulele dipolului şi cele ale mediului polar. Constanta vitezei de reacţie este determinată în acest caz de constanta dielectrică a mediului. Atunci cînd dipolmomentul complexului activat este crescut în raport cu cel al particulelor iniţiale, reacţia se desfăşoară mai rapid în medii polare. Legătura cantitativă între constanta vitezei de reacţie

şi dipolmomentul particulelor iniţiale şi al complexului activat, cît şi constanta dielectrică a mediului este redată prin ecuaţia [107]:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{1}{KT}\,\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}\left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{\neq}^2}{r^5}\right) \qquad [2-117]$$

unde: k—constanta lui Boltzman; ε—constanta dielectrică a mediului; r_A, r_B şi $r_{\neq}$ — razele particulelor iniţiale şi ale complexului activat, iar μ_A, μ_B şi $\mu_{\neq}$ — dipolmomentele corespunzătoare.

Interacţiunea solvent-radicali, manifestată doar electrostatic poartă denumirea de *solvatare nespecifică* spre deosebire de solvatarea specifică, cînd este posibilă formarea legăturilor de hidrogen sau π — complecşilor.

Astfel radicalii cu valenţa liberă la azot sau oxigen sînt capabili să formeze legături de hidrogen de tip $Y\ldots A-X$, ceea ce afectează capacitatea lor de reacţie. În cazul radicalilor peroxidici legătura ROO...H—X a fost dovedită într-o serie de lucrări [108—112].

În genere legăturile de hidrogen, formate cu radicalii liberi scad viteza consumării lor în reacţii cu alţi radicali, dar ridică în schimb concentraţia radicalilor în sistem. Totuşi viteza globală a reacţiei înlănţuite este de obicei mai mică în prezenţa solvenţilor capabili să dea legături de hidrogen, aceştia frînînd reacţia de propagare a lanţului. În consecinţă, în sistem radicalii fixaţi prin legături de hidrogen devin din ce în ce mai puţin activi, concentraţia lor creşte. O excepţie interesantă prezintă radicalii 2-metilpentenului-2, care pe măsura adăugării alcoolului la hidrocarbură, reacţionează cu aceasta, stabilindu-se constante mereu mai mari. Această comportare se explică prin formarea unei legături π interne:



care în prezenţa alcoolului se distruge, realizînd legături de hidrogen, iar radicalii în această formă devin mai activi decît cei ce dispun de legături π intramoleculare.

2.5.1.5. Reacţiile radicalilor liberi în mediu solid

Specificul fizic al stării solide imprimă particularităţi cinetice caracteristice pentru reacţiile în această fază.

În primul rînd este necesară apropierea particulelor reactante şi spre deosebire de starea gazoasă sau lichidă, timpul de contact, durata de existenţă a unei perechi de particule este foarte mare, aşa încît între ele se stabileşte un echilibru pe toate gradele de libertate. În aceste condiţii fiecare pereche reprezintă o particulă cu independenţă cinetică.

În al doilea rînd, deoarece perechile sînt de fapt particule cu durată mare de existenţă, se impune şi cercetarea actelor fizice elementare ale mişcării particulelor reactante — rotaţii, translaţii, orientări, de unde rezultă legătura dintre cinetica reacţiilor chimice în stare solidă cu cinetica mişcării moleculare, cu proprietăţile fizice şi structura polimerului.

În sfîrşit, ca o ultimă particularitate importantă, trebuie menţionat faptul că actele elementare ale unei transformări, decurgînd în fază solidă, necesită de obicei energii de activare crescute comparativ cu desfăşurarea în mediu lichid sau gazos. Astfel transferul unui atom de hidrogen de la o moleculă către un radical, sau actele de rearanjare a structurii reactanţilor, spre exemplu modificarea hibridizării legăturilor, în mediu gazos sau lichid se produc simultan pe cînd în fază solidă ele sînt separate de intervale de timp, deci reconstituirea structurii reactanţilor decurge mai lent decît reacţia chimică. Reacţiile elementare în fază solidă, decurg la potenţiale superficiale mult superioare celor caracteristice transformărilor în fază gazoasă sau lichidă.

Pentru două centre active reactante în mediu solid, A şi B, se pot defini trei stadii cinetice : *a*) *macrodifuzia* cînd particulele A (sau B) umplu neuniform proba, iar difuzia lor se produce pe seama gradientului concentraţiei medii ; b) *microdifuzia*, cînd gradientul concentraţiei lipseşte, iar viteza este determinată de frecvenţa ciocnirii particulelor A şi B, uniform dispuse în volumul probei — rezultatul efectuării acestui stadiu este formarea perechii (A+B) ; c) *stadiul cinetic propriu-zis*, cînd viteza procesului este determinată de viteza reacţiei chimice în perechea (A+B).

Macroradicalii rezultă în genere în procese distructive, realizate de regulă sub acţiuni energetice (termice, mecanice, iradiere, etc.), prin *scindarea homolitică* a lanţurilor macromoleculare.

2.5.1.5.1. **Reacţiile macroradicalilor cu substanţe micromoleculare.** Din această categorie face parte reacţia de oxidare a macroradicalilor. Adiţia oxigenului la macroradicali reprezintă o cale importantă de propagare a lanţului cinetic, în oxidarea polimerilor. Toate datele experimentale privind cinetica acestei reacţii s-au obţinut prin cercetarea transformării *macroradicalilor alchilici* sau *alilici* $R^\cdot$ din polimerii iradiaţi, în *peroxidici* $\dot{R}O_2$. Acest proces se petrece sub acţiunea oxigenului în fază gazoasă şi din acest motiv el poate fi determinat de oricare dintre cele trei stadii: *macro-*, *microdifuzie* sau *cinetic* [113].

Numeroase date cinetice privind reacţia $R^\cdot + O_2$ s-au obţinut în domeniul mecanochimiei polimerilor. Deoarece în aceste condiţii macroradicalii se formează la suprafaţă, se presupune că stadiile de macro- şi microdifuzie lipsesc.

În fazele gazoasă şi lichidă reacţiile $R^\cdot + O_2 \rightarrow \dot{R}O_2$ decurg de obicei cu energii de activare apropiate de 0, iar preexponentul variază între 10^{-11} -10^{-13} cm^3/s^6. În cazul reacţiilor în fază solidă energiile de activare sînt mult mai ridicate, iar preexponenţii mult mai scăzuţi. Aceasta este o particularitate importantă a reacţiilor în fază solidă, determinată de suprafeţele lor potenţiale.

Aspectele cantitative însă ale cineticii acestui tip de reacţii sînt încă neclare. Cîteva date privind energia de activare a reacţiei $R^\cdot + O_2$ sînt redate în tabela 61.

Adiţia macroradicalilor $R^\cdot$ la dubla legătură a monomerilor a fost studiată mai ales în lucrări privind grefarea mecano-chimică prin dispersarea vibra-

Tabela 61

Preexponenţii şi energiile de activare ale reacţiei $\dot{R} + O_2$ în polimeri [113]

Polimerul	Energia de activare cal/mol
Poli(metacrilat de metil)	7900
Poli(metacrilat de metil)	3800
Poli(acetat de vinil)	5900
Polistiren	5300

torie a soluţiilor de polimeri în diferiţi monomeri [114,115]. Pentru diferite combinaţii $R_i^{\cdot}+M_i$ s-a găsit că energia de activare reprezintă 4—6 Kcal/mol. Această metodă s-a utilizat şi pentru determinarea constantelor vitezelor de reacţie pentru hidrocarburile micromoleculare:



$$R^{\cdot} + rH \rightarrow RH + \dot{r} \qquad [2-119]$$

Întrucît macroradicalii formaţi prin dispersare mecanică sînt înconjuraţi de molecule de solvent, constanta vitezei de reacţie poate fi dedusă din cinetica dispariţiei macroradicalilor şi acumularea radicalilor micromoleculari $\dot{r}$ conform ecuaţiei:

$$\frac{[R^{\cdot}]}{[R^{\cdot}][\dot{r}]} = \frac{1}{k(rH)^t}\left\{1 - exp[-k(rH)^t]\right\} \qquad [2-120]$$

Valorile constantelor vitezelor de reacţie ale radicalilor de polistiren cu toluen, etilbenzen, cumen (10^{-14} —10^{-15} $cm^3.s^{-1}$) la 77°K s-au dovedit în mod anormal crescute, comparativ cu cele obţinute în fază lichidă, extrapolate la această temperatură. Din acest motiv s-a presupus caracterul de neechilibru pentru desfăşurarea acestor procese în timpul dispersării polimerilor [114—115].

În alte lucrări [116,117] se dau valori crescute pentru constanta vitezei de reacţie, caracteristice interacţiunii *macroradicalilor mecanochimici* cu *hidrocarburile micromoleculare*. Astfel macroradicalii poli(metacrilatului de metil) şi poli(acetatului de vinil) obţinuţi mecanochimic în prezenţa cumenului [116] prezintă energii de activare de 38, respectiv 36 Kcal/mol, iar în cazul reacţiei:



$$\dot{C}H_3 + CH_4 \rightarrow CH_4 + \dot{C}H_3 \qquad [2-121]$$

aceasta coboară la 15 Kcal/mol [117].

Într-o serie de note [114, 118, 119] există indicaţii calitative cu privire la reacţiile macroradicalilor cu fenolii, aldehidele, mercaptanii, tiofenolul, dar lipsesc date cinetice.

În genere reacţiile macroradicalilor cu compuşii micromoleculari nu sînt suficient caracterizate prin date cinetice cantitative deşi ele prezintă o deosebită importanţă pentru procesele de distrucţie şi de stabilizare a polimerilor.

2.5.1.5.2. **Reacţiile macroradicalilor cu macromoleculele.** Aceste reacţii îndeplinesc un rol deosebit de important în procese de transfer de tipul:



$$\dot{R} + R'H \rightarrow RH + \dot{R}' \qquad [2-122]$$

sau de propagare a lanţurilor cinetice în distrucţia polimerilor:



$$\dot{R}O_2 + RH \rightarrow RO_2H + \dot{R} \qquad [2-123]$$

Pînă în prezent nu există date experimentale care să permită determinarea directă a constantelor de viteză la aceste reacţii; singurele indicaţii provin din cinetica recombinării macroradicalilor alchilici şi peroxidici în polimerii iradiaţi. Dispariţia macroradicalilor în acest caz decurge după un mecanism bimolecular, recombinarea trebuind să se producă pe calea apropierii macroradicalilor prin difuzie, fapt contrazis printr-o serie de date experimentale.

În primul rînd difuzia mişcării secvenţelor macromoleculare probează că ideea recombinării prin ciocniri moleculare nu are sens. Astfel, chiar în cauciucuri cu masă moleculară coborîtă, coeficientul de difuzie $D \simeq 10^{-14} cm^2.s^{-1}$, iar în polistiren, la temperaturi apropiate de cea de vitrifiere $D = 10^{-21} cm^2.s^{-1}$, iar la 20° $D \simeq 10^{-27} cm^2.s^{-1}$. Deci recombinarea radicalilor în asemenea matriţe, prin mecanismul difuziei, ar trebui să se realizeze într-un timp practic infinit; în realitate recombinarea decurge rapid, chiar în polimeri cristalini unde nu poate fi acceptată difuzia fizică a macromoleculelor.

În al doilea rînd, chiar în aceleaşi probe şi în condiţii identice, radicalii cu structură chimică deosebită (alchilici, alilici, peroxidici) se recombină cu viteze diferite, aceste reacţii fiind sensibil influenţate de temperatură. Dacă recombinarea radicalilor ar fi fost determinată de difuzia fizică a macromoleculelor sau segmentelor, structura lor chimică n-ar fi trebuit să arate vreo influenţă.

Prin mecanismul difuziei chimice nu se poate de asemenea explica, faptul că la o serie de polimeri — [poli(clorura de vinil), poli(formaldehida)] acţiunea oxigenului asupra radicalilor alchilici nu determină apariţia *radicalilor peroxidici*, deşi dispariţia radicalilor iniţiali este puternic accelerată; în acest caz, cinetica dispariţiei acestora rămîne bimoleculară, iar viteza de reacţie este proporţională cu presiunea oxigenului [111].

În sfîrşit recombinarea radicalilor peroxidici este însoţită de formarea *hidroperoxizilor macromoleculari* şi absorbţia oxigenului.

Ţinînd cont de aceste particularităţi B.R.L o y a tras concluzia că radicalul peroxidic, deplasîndu-se în polimer realizează în urma sa un lanţ de hidroperoxizi, pînă în momentul în care întîlneşte un nou radical cu care se recombină. Toate comportările macroradicalilor în procesul de recombinare pot fi explicate acceptînd mecanismul „chimic" de difuzie a radicalilor, constînd în migrarea valenţei libere prin reacţii succesive de tip [2—122] sau [2—123]. Acest mecanism se realizează evident în majoritatea polimerilor solizi, excepţie fac probabil cauciucurile şi polimerii amorfi deasupra punctului de vitrifiere.

În tabela 62 se sistematizează date experimentale privind cinetica recombinării radicalilor de tip $\dot{R}$ sau $\dot{R}O_2$ în polimerii solizi. Este clar că aceste

Tabela 62

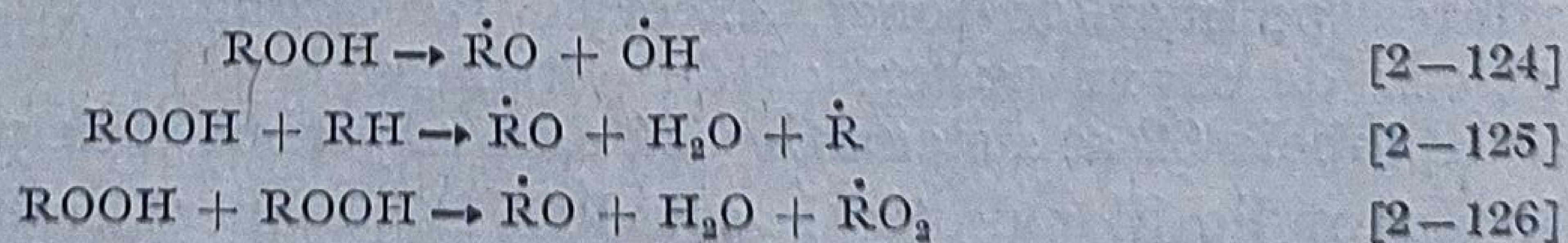
Energiile de activare ale recombinării radicalilor $\dot{R}$ și $\dot{R}O_2$ în polimeri [113]

Tipul de radical	Polimerul	Temperatura °C	Metoda de obținere	Energia de activare Kcal/mol
$\dot{R}$	Poli(metacrilat de metil)	30—55	Distrucție mecanică	26—37
		30—60	Radioliză	28
	Poli(formaldehidă)	45—86	Radioliză	19
			Dispariție în prezența O_2	17
	Poli(clorură de vinil)	70—100	Radioliză	38—44
	Poli(ester acrilați)	—	Radioliză	12,1—26,5
	Polietilenă	40—100	Radioliză	38
		—158—123	Radioliză	0,7
		—103—73	Radioliză	23,1
		—53—23	Radioliză	24,8
	Polietilenă de înaltă presiune		Radioliză	32
		40—100		
	Polipropilenă	20—80	Radioliză	23
		—123—23	Radioliză	11
		—23—25	Radioliză	48
	Teflon cristalin	220—270	Radioliză	63
	Teflon amorf	180—220	Radioliză	30
	Polibutadienă		Radioliză	1,0
				4,0
$\dot{R}O_2$	Poli(metacrilat de metil)	5—37	Distrucție mecanică	17—18
	Teflon cristalin	—	Radioliză	26
	Teflon amorf	—	Radioliză	10
	Poli(acetat de vinil)	—17—+37	Distrucție mecanică	14,5—18
	Polistiren	—25—+40	Distrucție mecanică	12—18

rezultate nu dau imaginea cineticii reacției de transfer a valenței, întrucît în fază solidă cinetica reacțiilor este în directă legătură cu cinetica mișcărilor moleculare și din acest motiv constantele măsurate nu caracterizează acte elementare. Se poate însă presupune că energiile de activare ale reacției de tip $\dot{R}+RH$ reprezintă 13—17 Kcal/mol și 10—15 Kcal/mol pentru $\dot{R}O_2 + RH$.

Analiza datelor experimentale prezente în literatură arată că deocamdată cinetica reacțiilor în fază solidă a macroradicalilor nu posedă constante de propagare a lanțului corect determinate; chiar unele rezultate existente sînt susceptibile de serioase critici.

2.5.1.5.3. **Descompunerea macrohidroperoxizilor și ramificarea polimerilor.** Literatura prezintă trei mecanisme de descompunere a *hidroperoxizilor macromoleculari* :



$$ROOH \rightarrow \dot{R}O + \dot{O}H \qquad [2-124]$$

$$ROOH + RH \rightarrow \dot{R}O + H_2O + \dot{R} \qquad [2-125]$$

$$ROOH + ROOH \rightarrow \dot{R}O + H_2O + \dot{R}O_2 \qquad [2-126]$$

Descompunerea monomoleculară [2—124] necesită o energie de activare crescută, care atinge 35—40 Kcal/mol [120] şi se produce doar la concentraţii mici de hidroperoxid în solvenţi ce nu conţin atomi de hidrogen labili. Mai avantajoase sînt mecanismele exprimate prin [2—125] şi [2—126], efectul caloric fiind, în primul caz dependent de energia de legătură R—H [121], iar în cel de al doilea caz reprezentînd 9 Kcal/mol. Reacţia [2—126] predomină în cazul concentraţiilor mari în hidroperoxizi, iar la concentraţii mici şi efecte termice apropiate se desfăşoară procesul redat prin [2—125]. În polimerii solizi, reacţia [2—126] este puţin probabilă, dar nu se exclude o altă variantă cinetică descrisă de o ecuaţie de ordinul I. S-a spus că hidroperoxizii rezultă prin concurenţa a două reacţii elementare: $\dot{R}+O_2 \rightarrow \rightarrow \dot{R}O_2$ şi $\dot{R}O_2+RH \rightarrow ROOH+\dot{R}$. Conform mecanismului difuziei ,,chimice'' hidroperoxizii se dispun în lanţuri, fiecare dintre ei aflîndu-se în contact cu grupele hidroperoxidice vecine, cele mai apropiate; interacţiunea cu alte grupe peroxidice este puţin probabilă. Descompunerea peroxizilor se poate produce astfel în perechi, iar cinetica unui asemenea proces e descrisă de o ecuaţie de ordinul I.

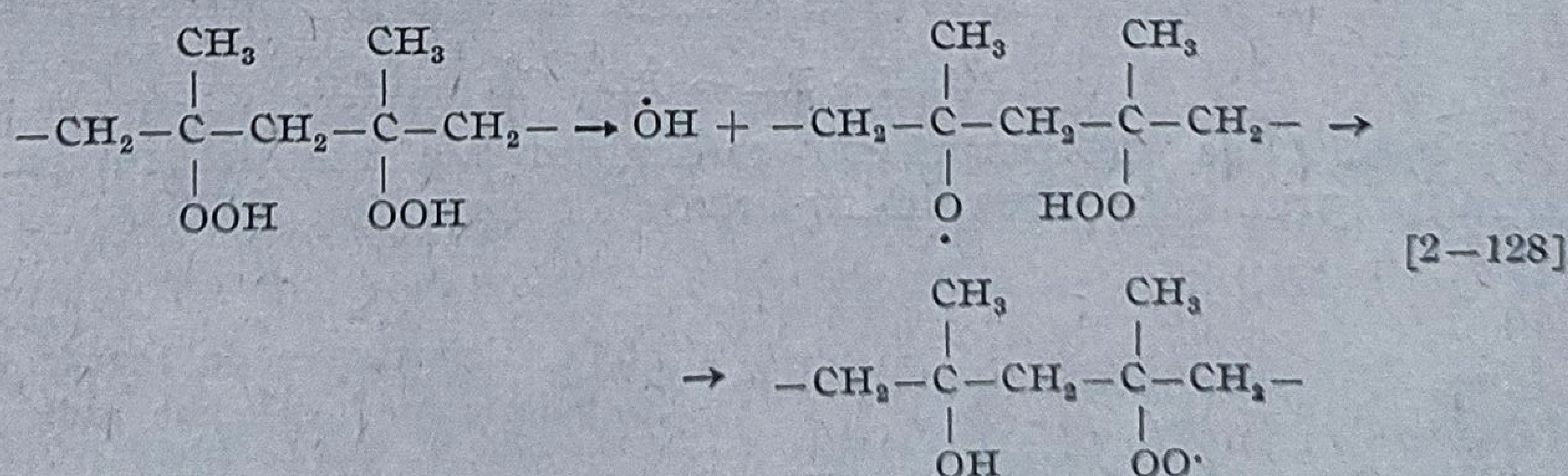
În polimerii ce conţin atomi de hidrogen mobili predomină mecanismul [2—125] căci de obicei [ROOH] $\ll$ [RH], iar ecuaţia cinetică valabilă este de ordinul II.

Reacţia de descompunere a hidroperoxizilor a fost cercetată mai ales în cazul polipropilenei. Prin oxidarea acesteia în soluţie [122,123] se presupune formarea grupelor hidroperoxidice, dispuse de-a lungul catenei macromoleculare la atomi de carbon terţiari vecini:



[2—127]

Descompunerea acestor hidroperoxizi este descrisă de suma a două ecuaţii cinetice de ordinul I ale căror constante la 120° sînt 16.10^{-1} şi 8.10^{-5} s^{-1}. Se presupune [123] că reacţia rapidă cu $k = 16.10^{-4}$s^{-1} reprezintă un proces de descompunere înlănţuită a grupelor hidroperoxidice vecine:



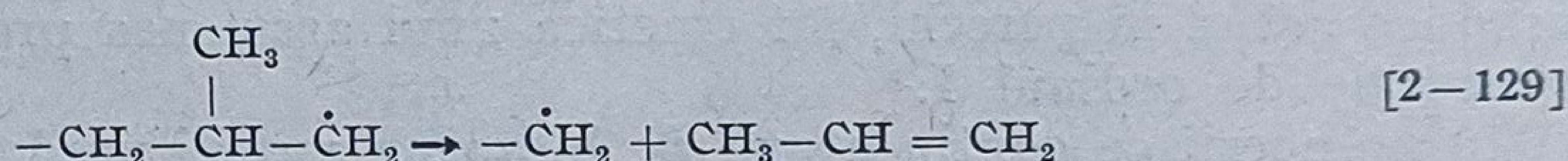
[2—128]

2.5.1.5.4. Reacţii de descompunere a macroradicalilor. Distrucţia catenei macromoleculare. Cinetica reacţiilor de descompunere a macroradicalilor

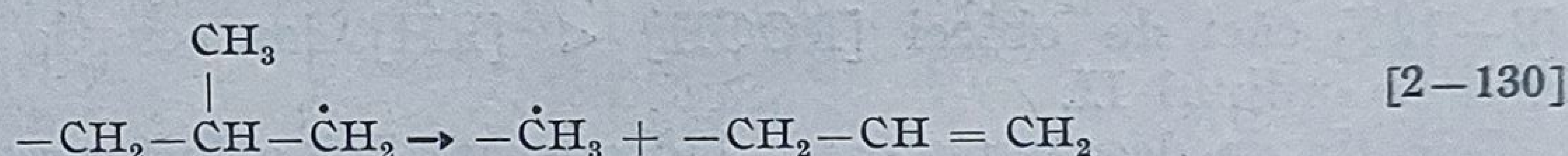
de diferite tipuri prezintă un interes excepţional pentru elaborarea teoriei proceselor distructive, ale polimerilor, dar din nefericire practic lipsesc din literatură date cantitative referitoare la vitezele de scindare în fază solidă.

Tipurile principale de macroradicali ce îndeplinesc un rol important în procesele de distrucţie sînt: *macroradicalii alchilici, peroxidici* şi *alcoxilici*.

Descompunerea macroradicalilor alchilici se semnalează mai ales în procesele de distrucţie termică ale polimerilor, la temperaturi depăşind 300 °C. Descompunerea lor necesită energii de activare apropiate analogilor micromoleculari (30 Kcal/mol) şi conduce la scindarea catenelor polimere în radicali conţinînd valenţa liberă la extremităţi. Aceşti radicali sînt o sursă pentru formarea produselor volatile de distrucţie şi de aceea macroradicalii alchilici în numeroase cazuri suferă procese de izomerizare. Astfel în distrucţia termică a polipropilenei sînt posibile reacţiile:



$$-CH_2-CH(CH_3)-\dot{C}H_2 \rightarrow -\dot{C}H_2 + CH_3-CH=CH_2 \quad [2-129]$$



$$-CH_2-CH(CH_3)-\dot{C}H_2 \rightarrow -\dot{C}H_3 + -CH_2-CH=CH_2 \quad [2-130]$$

Energia de activare pentru descompunerea macroradicalilor alcoxilici în fază gazoasă şi lichidă este 10—12 Kcal/mol, deci ei sînt mai puţin stabili decît cei alchilici.

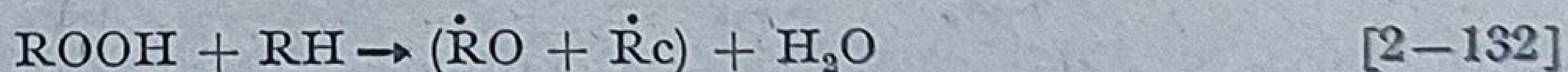
Radicalii alcoxilici îndeplinesc un rol important în scindarea catenelor macromoleculare pe cale *termooxidativă*. A. V. Tobolski [124] conducînd oxidarea polipropilenei la 80°, în condiţii care exclud ramificarea, arată că la fiecare lanţ oxidat, revine în medie o scindare a catenei macromoleculare. În acest spirit s-a tras concluzia că scindarea catenei are loc prin recombinarea radicalilor peroxidici:



$$\dot{R}O_2 + \dot{R}O_2 \rightarrow 2\dot{R}O + O_2 \quad [2-131]$$

astfel probabilitatea descompunerii radicalilor RO· este aproape 1.

În procesele de oxidare, ce decurg în principal în sensul ramificării sursa principală de radicali RO· este descompunerea hidroperoxizilor:



$$ROOH + RH \rightarrow (\dot{R}O + \dot{R}c) + H_2O \quad [2-132]$$

Probabilitatea descompunerii radicalilor s-a stabilit în baza datelor obţinute prin cercetarea hidroperoxizilor propenei [125].

2.5.1.6. Capacitatea de reacţie a radicalilor şi moleculelor în procese radicalice [70, 130]

Pentru cercetarea reactivităţii radicalilor sînt de reţinut două metode — cea a orbitalilor moleculari, încă incomplet adaptată pentru domeniul acesta şi cea bazată pe principiul dependenţei liniare a energiei de activare

de parametrii structurali [126,127]. Ultima, actualmente larg utilizată, admite că în reacțiile radicalice, influența fragmentelor sau grupelor de molecule ce rămîn netransformate în timpul procesului, a substituienților la centrul activ, poate fi definită prin trei tipuri de *acțiuni: sterice, polare* sau *inductive* și de *rezonanță* sau *conjugare.*

Matematic, principiul enunțat se transpune în descompunerea energiei libere de activare $\Delta G^{\neq}$ într-o serie, în funcție de parametrii Xi, ce descriu proprietățile structurii cercetate:

$$\Delta G^{\neq} = \Delta G_0{}^{\neq} + \frac{\partial \Delta G}{\partial Xi} \mathrm{d}Xi + \frac{\partial^2 \Delta G^{\neq}}{\partial X_i^2} \mathrm{d}X_i^2 + \ldots \qquad [2-133]$$

De cele mai multe ori, pentru descrierea datelor experimentale se recurge la un calcul de primă aproximație, constînd în estimarea termenilor conținînd derivata I. Întrucît energia liberă depinde de două mărimi independente — *entropia* și *energia de activare*, iar în reacție se manifestă toate tipurile de interacțiuni, descrierea corectă a unei serii ca cea menționată, prin considerarea doar a termenilor reprezentînd derivata I-a a funcției, trebuie privită mai curînd o excepție decît o regulă. În realitate însă, adesea se manifestă un ,,*efect de compensație*'' exprimat prin dependența liniară a variației energiei și entropiei de activare, de conjugare, de polaritate, etc. Există totuși numeroase reacții pentru care calculul de primă aproximație, bazat pe considerarea aditivă a acțiunii substituienților nu este satisfăcător. Bine studiată din acest punct de vedere este reacția de copolimerizare radicalică a monomerilor vinilici, descrisă de calculul neaditiv al acțiunii efectului polar al substituienților (ecuația Alffrey-Price) [70,128] ceea ce formal corespunde aproximării de ordinul II (efectuarea calcului și a derivatelor de ordinul II) a ecuației [2—133]. Plecînd de la faptul că neaditivitatea influenței substituenților se manifestă în genere și în alte tipuri de reacții chimice și reducînd aceste influențe în principal la efecte polare și de rezonanță, este mai just să se privească acțiunea lor drept o slabă excitare a centrului activ, permițînd evaluarea pentru analiza matematică a seriei [2—133] și a termenilor neliniari.

Influența conjugării și polarității asupra capacității de reacție a radicalilor și moleculelor este în genere bine studiată existînd astfel criterii satisfăcătoare atît în metodele semiempirice (energia de stabilizare, localizare, etc.) cît și în cele empirice (efectul caloric al reacției) ce permit dispunerea lor în serii de reactivitate. Aprecierea interacțiunilor sterice nu dispune încă de criterii generale, cantitative, ceea ce îngreuiază analiza lor. Indicațiile existente în literatură, privind influența efectelor sterice asupra reacțiilor homolitice, în genere are un caracter calitativ și nu permite generalizări [129].

Înainte de a trece la expunerea modului de acțiune caracteristic fiecăruia dintre efectele menționate, se impun cîteva precizări cu privire la noțiunile de reactivitate radicalică și energie de activare radicalică.

Termenul de reactivitate caracterizează cinetic poziția unei molecule (radical) într-o serie de reacții monotipice. Reactivitatea se poate exprima

prin valoarea energiei de activare, sau constantei vitezei de reacţie la o temperatură dată. Capacitatea de reacţie este dată fie în unităţi relative, fie prin raportul constantelor de viteză ale seriei de reacţie şi constanta de viteză a unei reacţii considerate standard.

Originea energiei de activare a reacţiilor chimice poate fi explicată cu ajutorul chimiei cuantice. O reacţie importantă pentru chimia radicalică a polimerilor este adiţia unui radical la dubla legătură:



$$\dot{C}H_3 + CH_2 = CH_2 \rightarrow CH_3-CH_2-\dot{C}H_2 \qquad [2-134]$$

considerată ca prototipul creşterii lanţului. Prin apropierea radicalului metil de molecula etenei orbitalele a trei $2p$-electroni cuprind întregul sistem formînd *„orbite delocalizate"*. Fiecărei configuraţii atomice, deci fiecărei cumulări a distanţelor interatomice îi revine o valoare determinată a energiei sistemului. Nivelul energetic corespunzător distanţelor interatomice din radicalul propilic (starea finală a ecuaţiei [2—134]) este inferior celei a distanţelor interatomice corespunzătoare moleculei izolate de etenă şi radical metil (starea iniţială). Diferenţa între aceste două nivele energetice dă efectul termic al reacţiei. Calculele teoretice efectuate prin metodele chimiei cuantice, arată că orice cale de trecere de la starea iniţială la cea finală, implică distanţe interatomice ale sistemului reactant, caracterizate prin nivele energetice superioare celui iniţial. Reacţia se desfăşoară pe drumul cel mai avantajos, deci parcurgînd o succesiune de configuraţii atomice pentru care energia sistemului creşte pe cît posibil în mai mică măsură. Energia cea mai ridicată, aparţinînd drumului de reacţie celui mai avantajos, corespunde stării de tranziţie. Diferenţa nivelelor energetice ale acestei stări şi a celei iniţiale reprezintă energia de activare a reacţiei.

Pentru exemplul ales, starea de tranziţie poate fi reprezentată simbolic prin:



$$\underset{1}{CH_3} \ldots . \underset{2}{CH_2} \ldots . \underset{3}{CH_2} \qquad [2-135]$$

Distanţele interatomice au valori determinate pentru starea de tranziţie a unui sistem, participant la reacţia dată.

Dacă se neglijează modificările energetice datorite legăturilor C—H în timpul desfăşurării reacţiei, energia sistemului va fi dată de distanţele dintre atomii de carbon. Deci energia U a sistemului va fi:

$$U = Q_{12} + Q_{13} + S_{23} - \sqrt{\frac{1}{2}\left[(A_{12}-A_{13})^2 + (A_{13}-J_{23})^2 + (A_{12}-J_{23})^2\right]} \qquad [2-136]$$

În acest caz:

Q şi A cu indicii corespunzători, reprezintă energiile coulombiene şi de schimb ale electronilor, ce se determină din curba Morse pentru legătura C—C; J_{23} — energia de schimb a electronilor $2p$ aparţinînd atomilor 2 şi 3; S_{23} — suma energiei coulombiene a electronilor $2p$, aparţinînd atomilor 2 şi 3. Toate aceste valori sînt negative.

Energia E de activare a sistemului este dată de expresia:

$$E = U^{\neq} - U \qquad [2-137]$$

în care: $U^{\neq}$ şi U — energiile stării de tranziţie şi iniţiale. Calculată pentru cazul dat, energia de activare $E=4,7$ Kcal/mol [70], reprezentînd deci o valoare mică.

Starea de tranziţie redată de ecuaţia [2—135] posedă energie de conjugare. Prin localizarea electronilor, aşa cum rezultă din schemă ([2—138]), la aceleaşi distanţe interatomice ca şi în starea de tranziţie, energia sistemului devine cu 7 Kcal/mol mai mare:



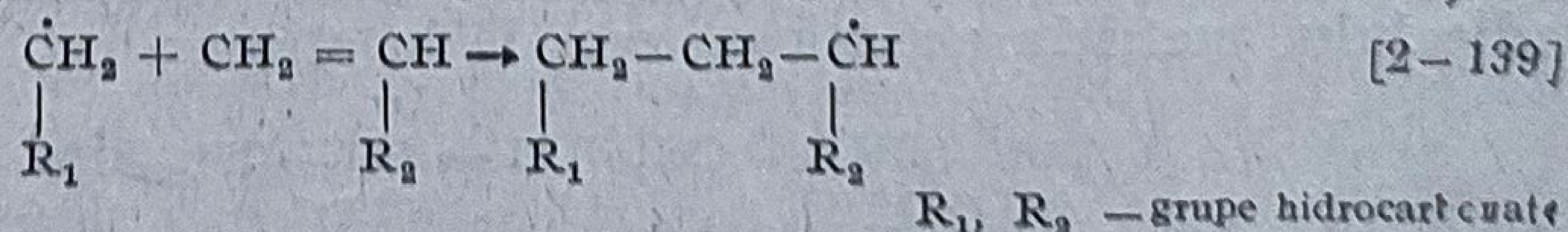
Un calcul al suprafeţei potenţiale, mult mai bine fundamentat teoretic se poate realiza prin metoda orbitalilor moleculari. El oferă pentru energia de activare a acestei reacţii valori $E=9-15$ Kcal/mol [70].

Numeroşi monomeri, macroradicali, radicali, etc. participanţi la realizarea reacţiilor radicalice, reprezintă molecule cu legături conjugate. Toate reacţiile ce prezintă interes pentru realizarea procesului de polimerizare se caracterizează printr-o valoare importantă a energiei de conjugare în starea de tranziţie. Acest fapt impune cercetarea influenţei conjugării asupra reactivităţii monomerilor, radicalilor, agenţilor ce determină transferul de lanţ.

Ecuaţia [2—137] propusă de către M. E v a n s şi c o l a b. [131] poate fi practic utilizată pentru caracterizarea reactivităţii chimice a moleculelor conţinînd electroni π. La baza acestei metode, stă presupunerea că într-o serie de reacţii monotipice, modificările energiei de activare determinate de substituienţi, sînt proporţionale cu modificările energiei de conjugare prin trecerea sistemului din starea iniţială în cea de tranziţie. Modificarea energiei de conjugare se determină prin metode cuanto-chimice. Starea de tranziţie se modelează ca radical format din radicalul iniţial şi o moleculă. Această metodă de cercetare a influenţei substituienţilor asupra energiei de activare se denumeşte în literatură metoda energiei stării de tranziţie.

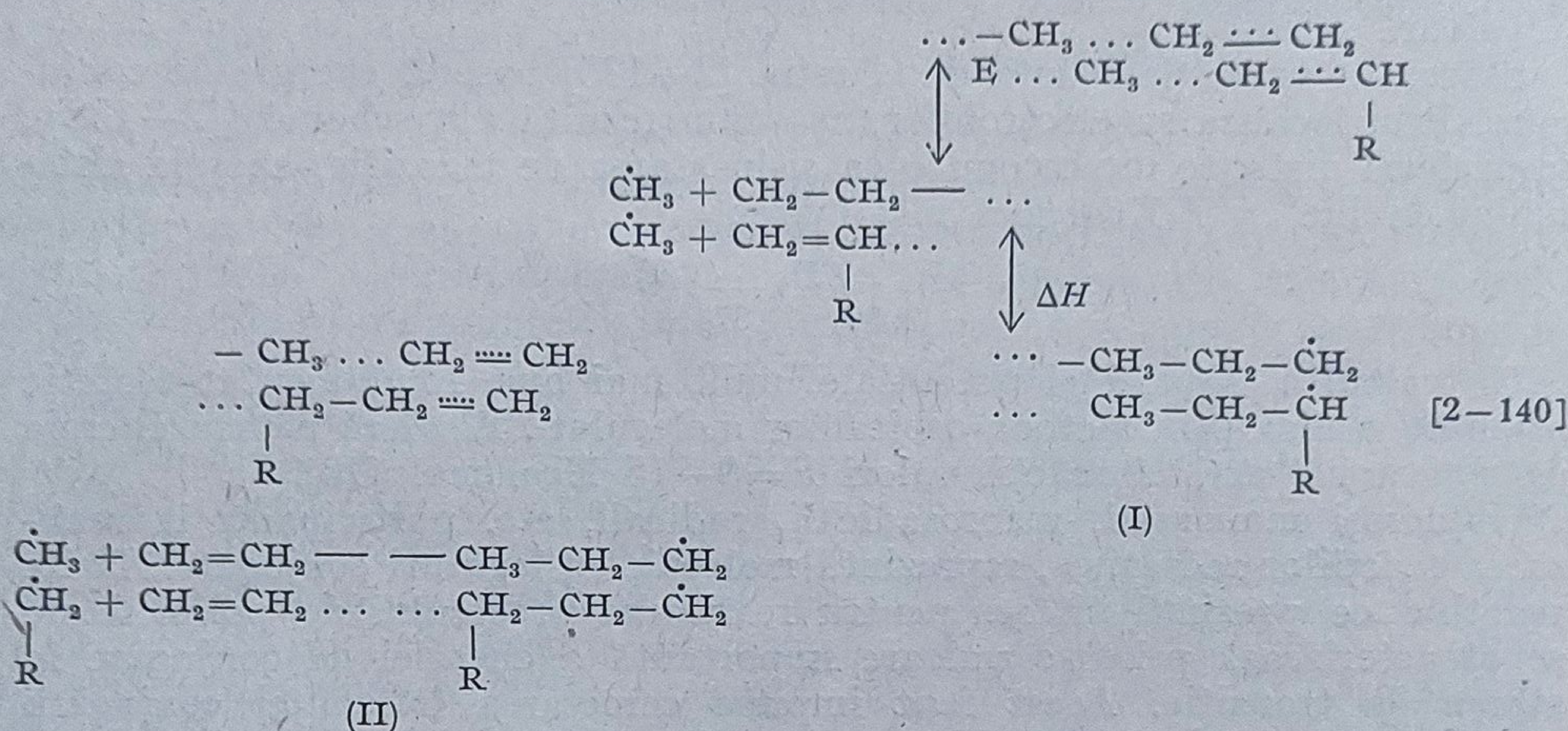
Vom exemplifica influenţa conjugării asupra reactivităţii, într-un caz simplu, anume la hidrocarburi. Se impun în acest sens cîteva presupuneri care idealizează procesele reale şi din acest motiv metoda este cunoscută şi sub denumirea de teoria ideală a polimerizării radicalice.

Să explicăm cum influenţează efectul de conjugare al grupelor R_1 şi R_2 cu electronul aparţinînd dublei legături, energia de activare a reacţiei:

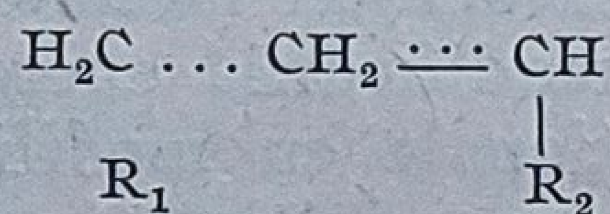


În starea de tranziţie a acestei reacţii apare o grupă de atomi cu caractar alilic [2—135] ce poate fi privită ca radical „*cvasialilic*". Din schema [2—140] se pot face consideraţii energetice privind această reacţie.

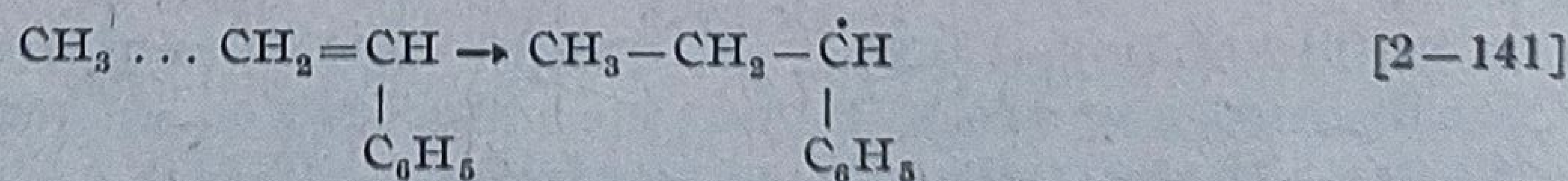
Diferenţa nivelelor energetice ale stării de tranziţie şi stării iniţiale, reprezintă energia de activare E, iar cea din starea finală şi iniţială — efectul termic ΔH. Pentru construirea unei diagrame este suficient să se ia în considerare doar energiile legăturilor C—C, cele ale legăturilor C—H putînd fi neglijate întrucît ele nu se modifică în actul chimic.



Prin introducerea în radicalul metil şi în molecula etilenei a grupelor R_1 şi R_2 capabile să intre în conjugare cu electronul neîmperecheat şi dubla legătură, starea de tranziţie se transformă într-un sistem conjugat:

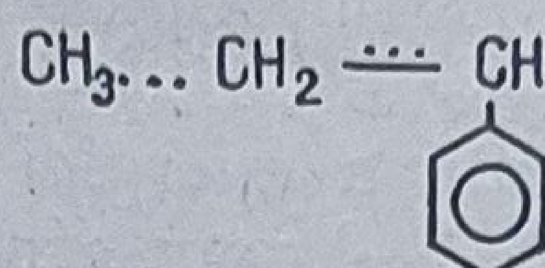


ce poate fi privit ca un radical *cvasialilic* aflat în conjugare cu grupele R_1,R_2. Introducerea grupelor R_1 şi R_2, produce deplasarea nivelelor energetice ale stărilor iniţială, de tranziţie şi finală şi schimbă astfel valoarea energiei de activare şi a efectului termic al reacţiei. Spre a obţine reprezentarea acestor modificări e suficient calculul valorii energiei de conjugare a grupelor R_1 şi R_2 în stările iniţială, de tranziţie şi finală, întrucît energiile legăturilor din grupele R_1 şi R_2 cît şi din legăturile C—R_1 şi C—R_2 pot fi neglijate căci ele nu se modifică în timpul reacţiei chimice. Energia de activare în aceste condiţii se poate micşora, mări sau rămîne neschimbată, după cum se micşorează sau creşte distanţa dintre nivelele energetice, caracterizînd starea iniţială şi de tranziţie. Dacă se compară reacţia de adiţie a radicalului metil la etilenă cu cea de la stiren:



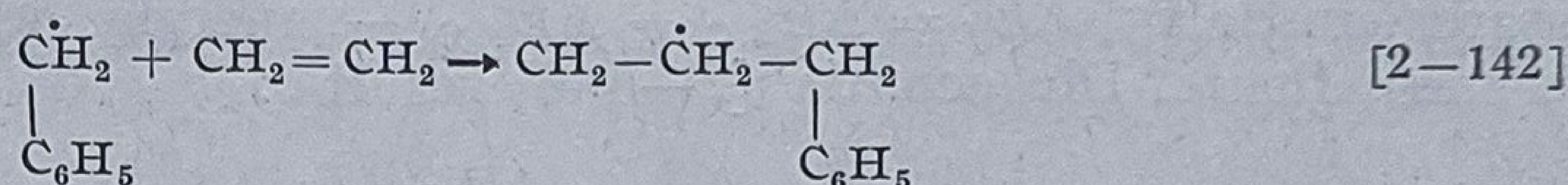
se constată că energia de conjugare a grupei fenil cu dubla legătură este mult mai scăzută decît cu electronul neîmperecheat. Din această cauză

nivelul energetic scade în mai mică măsură în starea inițială decît în cea finală (schema 7). Starea de tranziție în acest caz poate fi reprezentată prin:



Energia de conjugare a grupei fenil cu radicalul cvasialilic prezintă o valoare intermediară între energiile de conjugare ale stărilor finală și inițială. Astfel trecînd de la etenă la stiren scade energia de activare și crește efectul termic al reacției.

Cercetînd reacția de adiție a radicalului benzil la etenă:



[2—142]

se vede că energia de conjugare a grupei fenil în starea finală (energia de supraconjugare) este mult mai mică comparativ cu cea inițială. În starea de tranziție energia de conjugare a grupei fenil are o valoare intermediară (schema II). Astfel efectuînd substituția unui hidrogen din radicalul metil cu un fenil se produce creșterea energiei de activare și scăderea efectului termic al reacției. Se constată pentru seria de reacții discutată modificarea antibatică a energiilor de activare și căldurilor de reacție.

Notînd pentru ecuația [2—139] energia stării inițiale U_i și finale U_f, aceste mărimi pot fi reprezentate prin:

$$U_i = -(A_{C=C} + \Delta E_{R_1\dot{C}} + \Delta E_{R_2C=C}) \qquad [2-143]$$

$$U_f = -(2A_{C-C} + \Delta E_{R_1C} + \Delta E_{R_2\dot{C}}) \qquad [2-144]$$

unde: $A_{C=C}$ și A_{C-C} — energiile legăturii duble respectiv simple dintre atomii de carbon; $\Delta E_{R_1\dot{C}}$, ΔE_{R_1C} — energiile de conjugare ale grupei R_1 în radicalul inițial și molecula finală (supraconjugarea cu grupa alilică); $\Delta E_{R_2C=C}$ și $\Delta E_{R_2\dot{C}}$ — energiile conjugării grupei R_2 în monomer și în radicalul final.

În timpul actului chimic pentru oricare din configurațiile nucleelor C_1, C_2 și C_3 energia U a sistemului se poate reprezenta ca suma energiei radicalului cvasialilic A_{CCC} și energiile de conjugare ΔE_{R_1CCC}, ΔE_{R_2CCC} ale grupelor R_1, R_2 cu radicalii cvasialilici:

$$U = -(A_{CCC} + \Delta E_{R_1CCC} + \Delta E_{R_2CCC}) \qquad [2-145]$$

Astfel, în această ultimă ecuație, energia radicalului cvasialilic nu depinde de grupele R_1, R_2 și este determinată doar de dispunerea nucleelor C_1, C_2, C_3, în timp ce energiile de conjugare ΔE_{R_1CCC} și ΔE_{R_2CCC} depind simultan de dispunerea nucleelor și natura grupelor R_1 și R_2. Reprezentarea energiei sistemului prin două componente — una depinzînd de R_1, R_2, iar alta independentă, este justificată de faptul că energia radicalului cva-

sialilic este mult mai mare decît cea a energiilor de conjugare caracteristice grupelor R_1 şi R_2.

Cu cît configuraţia nucleelor C_1, C_2, C_3 este mai apropiată de cea iniţială, cu atît ΔE_{R_1ccc} şi ΔE_{R_2ccc} sînt mai apropiate respectiv de $\Delta E_{R_1\dot{C}}$ şi $\Delta E_{R_2C=C}$. Impunînd modificării lui ΔE_{R_1ccc} şi ΔE_{R_2ccc} asemenea condiţii, se pot găsi soluţiile în care valoarea globală a energiei de conjugare a sistemului în ansamblu ($\Delta E = \Delta E_{R_1ccc} + \Delta E_{R_2ccc}$) reprezintă funcţia liniară a unui parametru α care variază monoton în timpul transformării de la 0, în starea iniţială, la 1, în cea finală. Pentru a satisface aceste condiţii este necesar ca dependenţa ΔE de α să aibă forma:

$$\Delta E = \Delta E_i + \alpha(\Delta E_f - \Delta E_i) \qquad [2-146]$$

în care: $\Delta E_i = \Delta E_{R_1\dot{C}} + \Delta E_{R_2C=C}$ — energia globală de conjugare în starea iniţială; $\Delta E_f = \Delta E_{R_1C} + \Delta E_{R_2C}$ — energia globală de conjugare a stării finale. Din ecuaţia [2—146] rezultă:

$$\alpha = \frac{\Delta E - \Delta E_i}{\Delta E_f - \Delta E_i}\,. \qquad [2-147]$$

Pentru ca α să se modifice în timpul reacţiei de la 0 la 1 se impune ca ΔE să varieze monoton între ΔE_i şi ΔE_f, crescînd sau micşorîndu-se după cum $\Delta E_f > \Delta E_i$ sau invers.

În baza discuţiei de mai sus, hidrocarburile cu dublă legătură se pot dispune într-o serie, în funcţie de valorile crescătoare ale coeficientului de conjugare al grupei conjugate cu dubla legătură. Cu cît este mai mare acest coeficient de conjugare cu atît este mai mare reactivitatea monomerului.

Teoria reactivităţii radicalice ideale este aplicabilă în special la hidrocarburi. Pentru molecule conţinînd heteroatomi, este necesar să se ia în considerare încă două împrejurări. Atomii de halogen, azot, oxigen, sulf, etc. sînt mai electronegativi decît cei de hidrogen şi carbon. Din acest motiv înlocuirea hidrogenului cu un heteroatom provoacă deplasarea sarcinii legăturilor π în domeniul heteroatomului, în virtutea unui efect inductiv. Aceasta modifică cîmpul efectiv în care se mişcă π—electronii. Pe de altă parte, heteroatomii conţin perechi electronice neparticipante capabile în condiţii determinate să participe la formarea legăturilor chimice împreună cu p-electronii legăturii scurte şi radicalii liberi (*efect mezomer*). Influenţa acestor factori asupra energiei de activare se cunoaşte sub numele de „*efect polar*". Dacă substituienţii heteroatomici conţin legături scurte, de tipul $C{=}O$, $C{\equiv}N$, se impune luarea în considerare şi a *efectului de conjugare*.

M. Evans şi colab. [131, 132] au cercetat influenţa efectului inductiv asupra energiei de activare a creşterii lanţului în polimerizarea radicalică, bazat pe teoria electrostatică formulată de H. Eyring [133]. În molecula etenei fiecare atom de carbon prezintă aceeaşi încărcare a electronilor π. Dacă în această moleculă se introduce un substituient mai electronegativ X, atunci atomul de carbon cel mai apropiat, capătă o sarcină negativă suplimentară a electronilor $\pi - e_M$, iar cel mai îndepărtat un exces pozitiv, $+e_M$. O sarcină pozitivă suplimentară, datorită deplasării electronilor

obţine şi atomul de carbon aparţinînd unui radical ($+ e_R$). Prin apropierea sa de monomer:



$$\overset{+e_R}{X \leftarrow \dot{C}} \quad \overset{+e_M}{C} = \overset{-e_M}{C} \rightarrow X \qquad [2-148]$$

1 2 3

se creează o respingere suplimentară, determinînd creşterea energiei de activare, în starea de tranziţie. S-a arătat [70] că prin apropierea unui atom de extremitatea negativă a dipolului moleculei, se produce o respingere mai puternică decît prin apropierea de o particulă nedipolică. Un efect invers este de aşteptat atunci cînd atomul se apropie de capătul pozitiv al dipolului. Studiul influenţei polarităţii moleculei asupra energiei de activare ale unor reacţii heterogene între atomi şi radicali, a dovedit că polarizarea moleculei scade energia de activare, atunci cînd atomul sau radicalul reacţionează cu capătul pozitiv al dipolului [70].

Legătura dintre electronegativitatea atomului cu electronul neîmperecheat şi energia de activare a reacţiilor radicalice la care acesta ia parte, a fost stabilită în lucrările lui H. Pritchard [134, 135]. S-au considerat patru reacţii caracterizate prin efect termic nul (± 1 Kcal/mol), comparîndu-se energiile de activare şi electronegativitatea X:

	E Kcal/mol	X, eV	
$\dot{Cl} + H-CH_3 \rightarrow HCl + \dot{C}H_3$	3,9	9,5	[2—149]
$\dot{H} + H-CH_3 \rightarrow H_2 + \dot{C}H_3$	10,0	7,2	[2—150]
$\dot{C}F_3 + H-CH_3 \rightarrow CF_3H + \dot{C}H_3$	10,3	>6	[2—151]
$\dot{C}H_3 + H-CH_3 \rightarrow CH_4 + \dot{C}H_3$	13	6	[2—152]

Se constată că ridicarea electronegativităţii radicalului este însoţită de scăderea energiei de activare. Pentru a explica acest efect, s-a presupus [138] că pe măsura creşterii electronegativităţii radicalului, scade respingerea la apropierea particulelor, energia de conjugare în starea de tranziţie, devenind neglijabilă. Reacţiile [2—149]—[2—152] fiind termoneutrale, energiile de activare atît în sens direct cît şi invers vor fi egale, deci:

	E Kcal/mol	
$\dot{C}H_3 + H-Cl \rightarrow CH_4 + \dot{Cl}$	~ 3,9	[2—153]
$\dot{C}H_3 + H-H \rightarrow CH_4 + \dot{H}$	10	[2—154]
$\dot{C}H_3 + H-CF_3 \rightarrow CH_4 + \dot{C}F_3$	~ 10,3	[2—155]
$\dot{C}H_3 + H-CH_3 \rightarrow CH_4 + \dot{C}H_3$	~ 13	[2—156]

În seria [2—153]—[2—156] radicalul atacant este acelaşi, iar diferenţa dintre energiile de activare trebuie legată de polaritatea diferită H—R, care în reacţiile [2—153]—[2—156] are aceeaşi valoare cu electronegativitatea radicalului în sistemul [2—149]-[2—152].

Deci în general dacă doi atomi A şi B de electronegativitate apropiată generează o moleculă biatomică A—B, energia acesteia este aproximativ egală cu semisuma energiilor de legătură ale moleculelor A—A şi B—B [136]. Dacă electronegativităţile A şi B diferă, energia legăturii A—B este întotdeauna mai mare, în valoare absolută, decît cea calculată ca mai sus ; diferenţa între aceste valori creşte odată cu creşterea diferenţei electronegativităţii A, B. Astfel deplasarea norului electronic în molecula A—B spre domeniul atomului mai electronegativ, favorizează legături mai rezistente decît în cazul unei densităţi electronice uniforme.

Aplicînd această teorie studiului stării de tranziţie (luînd drept exemplu reacţia dintre radicalul metil şi etenă) [2—147] se ajunge la concluzia că scăderea nivelului energetic al acesteia, determinată de efecte polare nu coboară obligatoriu nivelele stărilor iniţială şi finală. Deci introducerea substituienţilor heteroatomici în radicalul metil sau etenă produce scăderea energiei de activare, contrar regulii stabilite la influenţa efectului de conjugare cînd s-a făcut abstracţie de influenţe polare. Această consecinţă devine deosebit de importantă atunci cînd substituienţii celor două particule reactante modifică diferit electronegativitatea atomului de carbon din radicalul cvasialilic.

2.5.2. Capacitatea de homopolimerizare radicalică a monomerilor

În genere se apreciază că reactivitatea monomerului influenţează pe de o parte viteza *homopolimerizării radicalice* [137—142], iar pe de altă parte microstructura lanţurilor macromoleculare obţinute [143], deci etapele principale în care intervine acest factor sînt iniţierea şi creşterea lanţului.

Condiţia de bază pentru realizarea *homopolimerizării vinilice* este aceea ca monomerii supuşi reacţiei să fie apţi pentru adiţia la radicali liberi, capabili să regenereze specii active de acelaşi tip [49].

S-a constatat că influenţe predominante asupra vitezei homopolimerizării radicalice exercită activitatea radicalului, confirmată experimental prin cercetarea seriei de monomeri: butadienă $<$ stiren $<$ metacrilat de metil $<$ $<$ acrilat de metil $<$ acetat de vinil [144], la care se adaugă totuşi reactivitatea monomerilor atît de diferiţi ca structură chimică, (determinată de efectul steric, polaritate, conjugare). S-a impus din acest motiv cercetarea influenţei structurii intime a monomerului asupra procesului de polimerizare radicalică, stabilindu-se astfel o serie de concluzii importante pentru conducerea acestuia.

În funcţie de *structura centrului activ* şi *reactivitatea sa în homopolimerizarea radicalică*, toţi monomerii vinilici pot fi clasificaţi în trei grupe [144]:

Prima — cuprinzînd *etilena* şi *unii derivaţi alchilici ai acesteia*, în care substituienţii sînt separaţi de grupa metilică printr-un atom de carbon fixat prin legături σ (clorura de alil, alilbenzenul, etc.) şi care conţine monomeri ce manifestă slabă afinitate pentru radicali, dar care produc în schimb macroradicali în creştere deosebit de reactivi.

A doua include *monomeri ca butadienă, stiren şi alte combinaţii de tip aromatic şi heterociclic în care grupa vinilică conţine substituienţi aromatici şi duble legături carbon-carbon*. Aceştia se caracterizează printr-o activitate importantă a moleculei dar o activitate redusă în radicalul polimer şi care se polimerizează uşor pe cale radicalică.

În sfîrşit *o ultimă categorie* se referă la *derivaţii etilenei în care grupa vinilică se conjugă cu un heteroatom* (acetat de vinil, N-vinilcarbazol, N-vinilpirolidonă, clorură de vinil, acrilonitril, acrilaţi, metacrilaţi, etc.). Ei se caracterizează printr-o înaltă activitate în procesul de polimerizare radicalică şi din acest motiv sînt foarte frecvent utilizaţi pentru acest scop.

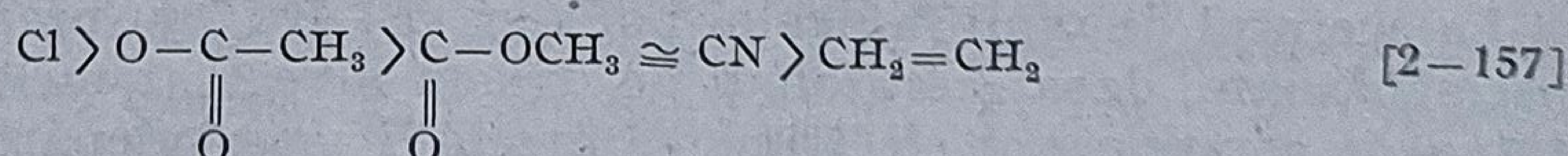
Tabela 63

Valorile absolute ale constantei vitezei de creştere şi întrerupere în funcţie de efectul de conjugare [143]

Monomerul	Constanta vitezei l. mol^{-1} s^{-1}			
	k_2^*		$k_3 \times 10^{7**}$	
	30°C	60°C	30°C	60°C
Acrilat de metil	720	2090	0,22	0,47
Metacrilat de metil	350	705	1,5	1,8
Acrilonitril	—	1960	—	60
Metacrilonitril	29	184	1,1	2,3
Acetat de vinil	990	2300	2,0	2,9
Clorură de vinil	6800	12300	1200	2300

*)k_2 — Constanta vitezei de creştere; **)k_3 — Constanta vitezei de întrerupere

În tabela 63 se pot urmări vitezele de creştere în reacţia de polimerizare la o serie de monomeri, comparativ cu etilena. Ordinea vitezelor, în funcţie de substituient este în acest caz următoarea:



$$Cl > O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 > \underset{\underset{O}{\|}}{C}-OCH_3 \cong CN > CH_2=CH_2 \quad [2-157]$$

determinată în principal de energia de conjugare a substituientului cu dubla legătură a monomerului.

Urmărind la o serie de monomeri, care prezintă un important efect de conjugare, energia de stabilizare prin rezonanţă a radicalului de către un substituient conjugat, comparativ cu cea a monomerului, rezultă că prima este mai mare (Tabela 64).

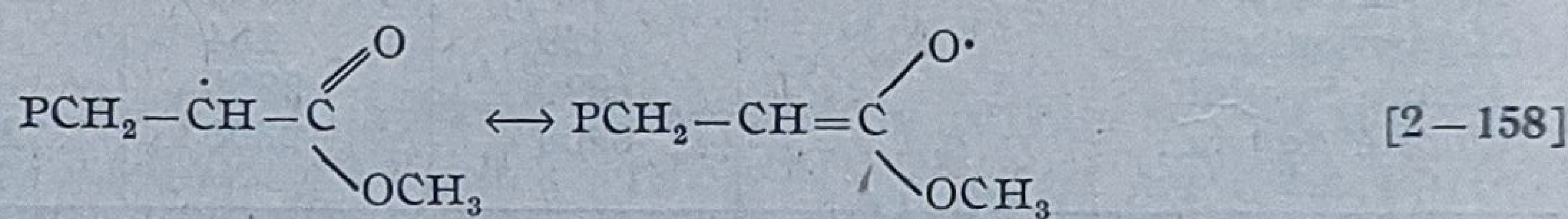
Pentru trei dintre cei patru monomeri discutaţi în tabela 64 — acrilat de metil, stiren, butadienă, stabilizarea prin rezonanţă a radicalilor corespunde structurilor [2—158], [2—159], [2—160] [143], formate prin conjugarea

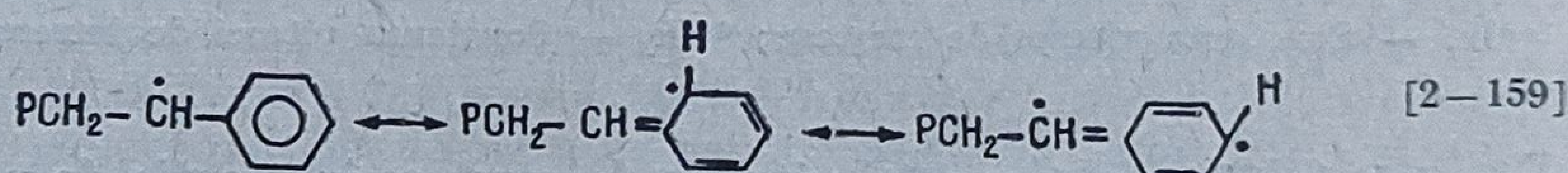
Tabela 64

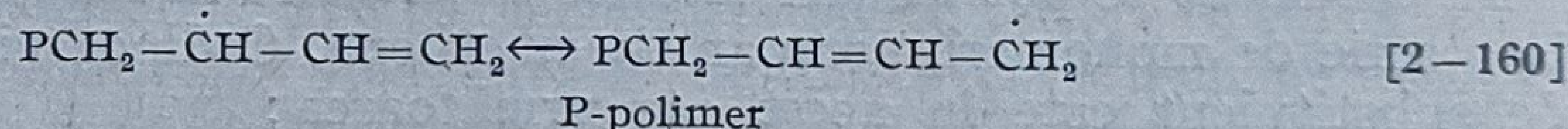
Energiile de stabilizare prin rezonanţă a monomerilor şi radicalilor corespunzători în polimerizarea radicalică [143]

Monomerul	Substituientul conjugat	Valoarea relativă k_t, la 60°C	Energia de stabilizare prin rezonanţă Kcal/mol	
			Legătură dublă	Radical
Acetat de vinil	$-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$	23,0	1,7	4
Metacrilat de metil	$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-CH_3$	7,05	4,2	23
Stiren	$-C_6H_5$	1,45	4,2	24,5
1,3 butadienă	$-CH=CH_2$	1,00	6,0	25

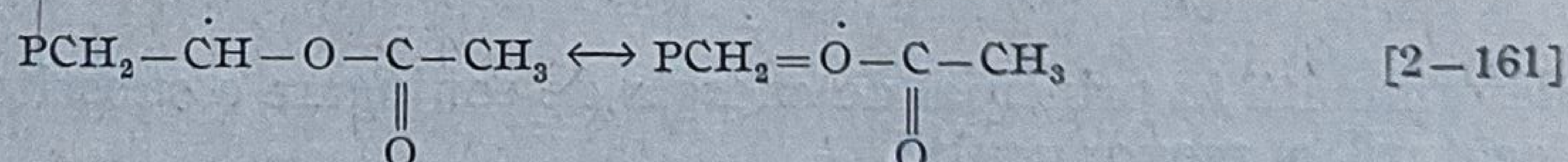
atomului de carbon care posedă electronul neîmperecheat cu grupe nesaturate adiacente:







La acetatul de vinil radicalul polimer [2—161] nu prezintă o comportare asemănătoare, deoarece atomul de oxigen învecinat nu dispune de capacitatea de a reţine opt electroni pe orbitalii mai îndepărtaţi. În acest caz:



Scăderea constantei k_2, observată atunci cînd o grupă metil se substituie în poziţia α a unui monomer olefinic (spre exemplu metacrilat de metil faţă de acrilatul corespunzător, metacrilonitrilul comparativ cu acrilonitrilul) se atribuie pe de o parte stabilizării prin rezonanţă şi pe de altă parte prin împiedicările sterice produse la gruparea nou introdusă.

În genere se constată că un monomer mai reactiv conduce la un radical conjugat mai puţin activ şi invers.

În afară de tipurile amintite, alte molecule uşor polimerizabile sînt cele ce prezintă mai mult decît o dublă legătură. Din această categorie fac parte monomerii conţinînd două grupe vinil de natura divinilbenzenului, etilendimetacrilatului, sau o pereche de duble legături ca butadienă, izopren. În primul caz, polimerizarea conduce de obicei la consumarea unei singure grupe vinil, polimerul conţinînd grupări vinilice laterale, capabile de reacţii ulterioare. Polimerizarea celui de al doilea grup decurge de obicei prin adiţie 1,4 polimerul rezultat conţinînd legături nesaturate în lanţul principal.

O problemă interesantă a polimerizării etenelor 1,2 disubstituite o constituie cercetarea reactivităţilor relative ale izomerilor geometrici. Prin compararea reactivităţilor relative ale izomerilor *cis* şi *trans* s-a constatat că izomerul cel mai nestabil termodinamic nu este şi cel mai reactiv aşa cum ne-am aştepta. Izomerii *trans* sînt în genere mai reactivi, capabili după părerea unor autori [145] de rezonanţă în stare de tranziţie [145, 146].

Influenţa efectelor polare asupra reacţiilor de homopolimerizare s-au cercetat la o serie de monomeri *para* substituiţi ai stirenului ce includ: *p-metoxi*, *p-metil*, *p-fluor*, *p-clor*, *p-brom*, *p-cianostiren* [147]. Monomerii stirenului conţinînd substituienţi cu caracter *electronoacceptor* mai accentuat determină constante globale de reacţie mai pronunţate, în explicarea efectului polar luîndu-se în considerare de obicei şi structuri ionice în stare de tranziţie.

Reactivitatea moleculelor polimerizabile este sensibil influenţată de a doua caracteristică proprie şi anume de *polaritate*, — definită ca suma efectelor polarizării staţionare şi capacităţii de polarizare.

Literatura [144] oferă date care demonstrează rolul deosebit de important al capacităţii de polarizare pentru polimerizarea radicalică. Astfel în tabela 65 se vede că în etapa de creştere a lanţului, constantele vitezei în seria stirenilor 4-substituiţi se măresc mai rapid pe măsura creşterii polarităţii decît cele ale copolimerizării aceloraşi monomeri cu stirenul. Această com-

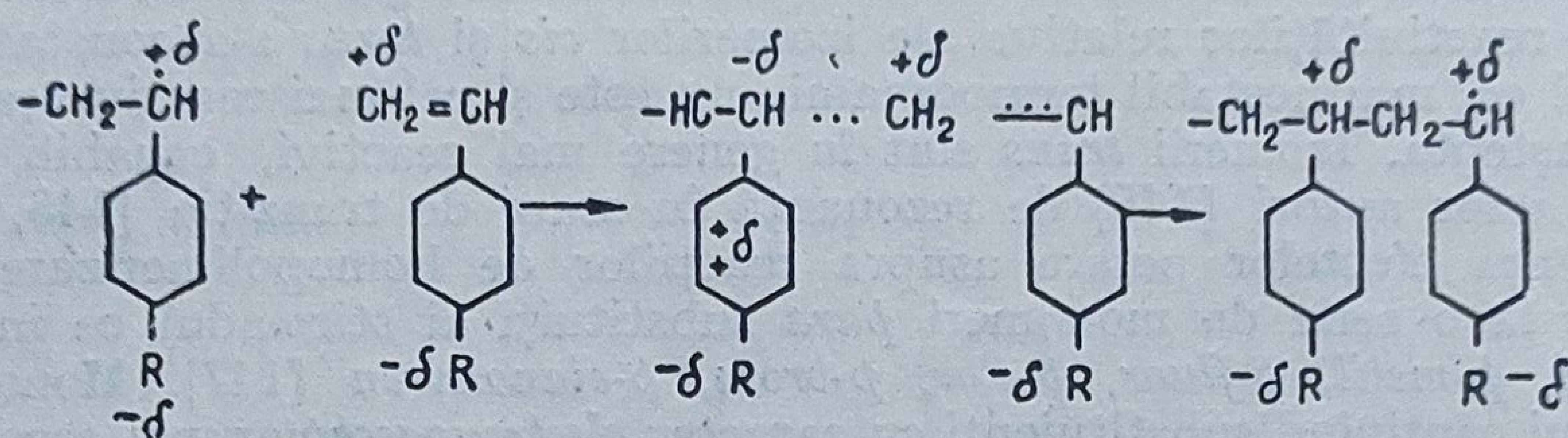
Tabela 65

Constantele vitezelor de homopolimerizare a unor monomeri din seria stirenului la 60 °C [144]

Monomeri din seria stirenilor 4 X-substituiţi în care X:	Constanta vitezei de reacţie				
	Homopolimerizarea globală $l^{0,5}/mol^{0,5} \cdot s \cdot 10^5$	Creşterea lanţului $l/mol \cdot s$	Întreruperea lanţului $l/mol \cdot s \cdot 10^7$	Iniţierea $s^{-1} \cdot 10^6$	Creşterea lanţului în copolimerizare $l/mol \cdot s$
$N(CH_3)_2$	5,3	71	1,3	7,2	111
OCH_3	6,4	147	3,8	7,4	141
H	6,0	178	6,5	7,5	178
F	9,7	302	11,4	11,6	263
Cl	11,8	432	19,6	14,5	330
Br	11,8	436	19,9	14,6	330
I	12,4	476	23,0	15,5	355
CN	19,2	1037	73,2	24,9	562
NO_2	23,0	1440	119	30,5	684

portare pare curioasă dacă se ţine seama că valori superioare ale sarcinii pozitive aparţinînd grupei vinilice determină mărirea respingerii reciproce dintre radicalul încărcat în această grupă, consecinţa fiind scăderea energiei de activare în etapa de propagare. Datele experimentale, contrazic însă această concluzie.

Plecînd de la ideea că în starea de tranziţie se produce o asemenea redistribuire a *densităţii electronice* în *cuplul reactant radical: monomer*, aflat într-o situaţie energetică mai convenabilă decît cea iniţială, procesul poate fi reprezentat prin:



[2—162]

Excepţie de la această regulă fac monomerii cu substituienţi de tip OCH_3, $N(CH_3)_2$. Datele experimentale privind viteza polimerizării lor sînt mai coborîte, iar cele calculate, mai mari ca ale stirenului. Din acest motiv este necesară acceptarea ideei de *autofrînare* a procesului de polimerizare a monomerilor conţinînd acest tip de substituienţi.

Interacţiunea radicalului cu electronii π ai grupei vinilice aparţinînd monomerului se produce prin trecerea acestora în stare activă, analog cu excitarea sistemului electronic al dublei legături în condiţiile iradierii cu radiaţii ultraviolete a moleculei de monomer. Cu cît este mai puternică interacţiunea substituientului aromatic sau heterociclic cu grupa vinilică cu atît molecula trece mai uşor în stare excitată sub acţiunea cuantelor luminoase. Banda caracteristică de absorbţie se va deplasa în acest caz spre domeniul lungimilor de undă mai mari, deci, energiile trecerilor electronice vor fi mai mici, rezultînd că ele variază simbatic cu energiile de activare ale reacţiilor de polimerizare ale radicalului cu grupele vinilice ale monomerului. (Tabela 66.) Fac excepţie de la aceasta 4-amino şi 4-metoxistirenul.

Întrucît energiile trecerilor electronice sînt legate de capacitatea de polarizare a moleculelor monomere prin dependenţe inverse rezultă concluzia că în starea de tranziţie afinitatea moleculei monomerului pentru macroradicalul în creştere, respectiv activitatea în homopolimerizare este determinată tocmai de capacitatea de polarizare.

În unele cazuri, (2-vinilnaftalină, acenaftilenul, ş.a.) legea dependenţei simbatice a energiilor de activare ale polimerizării de energiile trecerilor electronice nu este valabilă, ceea ce se explică prin faptul că între capacitatea de polarizare a moleculei monomere şi cea a centrului activ nu există

Tabela 66

Caracteristicile spectrale şi activitatea monomerilor stirenici în procesul de homopolimerizare [144]

Caracteristica	4-amino-stiren	4-metoxi-stiren	Stiren	4-metil stiren	2, 4, 5 tri-metilstiren	4-fluor stiren	4-clor stiren	4-brom-stiren	4-cian stiren	4-nitro-stiren
Energia de trecere electronică exprimată în maximul benzii roşii de absorbţie, erg × 10^{15}	7026	7556	7986	7921	7829	8217	7859	7738	7674	6628
Energia de activare a creşterii lanţului în homopolimerizare, cal/mol	—	7860	7250	—	—	7110	6730	6720	5810	5470
Energia de activare a creşterii lanţului în copolimerizarea cu stirenul, cal/mol	—	7670	7250	—	—	7150	6890	6880	6260	6020
Constanta Hammet	−0,66	−0,268	0,0	0,017	—	0,062	0,227	0,232	0,268	0,778

Tabela 67

Caracteristicile spectrale ale monomerilor şi activitatea acestora în procesul de homopolimerizare [144]

Monomer, polimer	Puterea oscilatorului	Lungimea de undă efectivă a benzii roşii de absorbţie mμ	Capacitatea de polarizare a centrului de reacţie $c \cdot 10^{-8}$	Constanta de polimerizare, la 70°, $[M] \cdot min^{-1} \cdot 10^{4}$
Acenaftilen	0,22	317	0,45	6,4
Poliacenaftilen	0,18	298	1,35	9,1
Poli(1-polivinil naftalină)	0,80	220	—	—
Stiren	0,20	251	1,72	9,4
Polistiren	0,001	200	—	—
2-vinilnaftalină	1,50	242	2,78	18,0
Poli(2-vinil naftalină)	1,10	219	—	—
4-vinildifenil	0,73	279	3,16	24,8
Poli(4-vinildifenil)	0,37	260	—	—
4-vinil 4-metildifenil	0,82	281	3,42	29,4
Poli(4-vinil 4-metildifenil)	0,44	261	—	—

o dependenţă directă. Din datele tabelei 67 rezultă că activitatea monomerilor în homopolimerizare creşte pe măsura creşterii capacităţii de polarizare a centrului activ corespunzător.

Capacitatea de polarizare determină deci esenţial influenţa moleculei monomerului asupra parametrilor cinetici principali ai procesului de polimerizare.

În sfîrşit, se cere relevată influenţa factorului steric, impus de dimensiunile substituienţilor prezenţi în molecula monomerului, asupra capacităţii lor de homopolimerizare. S-au cercetat în acest caz diferite serii de monomeri, conţinînd substituienţi de dimensiuni variabile. Astfel, cercetînd corelaţia dintre entalpia de activare a polimerizării (ΔH Kcal/mol) şi constanta vitezei de iniţiere a acestui proces, în seria metacrilat de metil, acrilat de metil, etil, *n*- şi *i*-butil, terţiar butil şi octil, se obţin rezultatele din tabela 68 [148], care dovedesc puternica frînare sterică a polimerizării, în faza de iniţiere, pe măsura măririi volumului substituientului. Asemenea efecte se observă şi în etapa de creştere şi cîteva rezultate privind modificarea valorii constantei de viteză pe măsura creşterii dimensiunilor substituientului rezultă din tabela 69 [49]. Diferiţi monomeri din seria stirenului se dispun din acest punct de vedere în următoarea ordine [149]:

Trimetilalilmetan ⟩ Stiren ⟩ Trimetilvinilmetan ⟩ Trifenilalilmetan [2—163]

Dacă ne referim la olefinele substituite prezentate în tabela 69, atacul radicalic asupra monomerului se produce aproape exclusiv prin participarea grupei CH_2, rezultînd astfel un nou radical care se stabilizează prin intermediul substituienţilor, predominant, pe calea adiţiei cap-coadă.

Numeroşi monomeri, deşi susceptili să atace radicalii liberi, nu polimerizează deoarece constanta vitezei de creştere este zero. Există în literatură

Tabela 68

Dependența vitezei de inițiere a polimerizării radicalice de dimensiunile substituenților din monomer [148]

Temperatura °C	[Inițiator]$\cdot 10^2$ mol/l	k_1 l/mol·s	H Kcal/mol
		Metacrilat de metil	
50	1,653	0,968±0,044	18,87±0,36
60	0,4132	0,281±0,051	
70	0,1653	0,431±0,113	
		Acrilat de metil	
45	0,348	2,378±0,213	17,2 ±0,61
50	0,348	2,568±0,101	
60	0,348	6,907±0,256	
		Acrilat de etil	
50	0,3097	3,783±0,172	15,83±0,78
60	0,3097	8,067±0,120	
70	0,0619	17,018±0,320	
		Acrilat de *n*-butil	
50	0,3097	3,213±0,192	19,17±0,75
60	0,3097	8,235±0,290	
70	0,0619	19,586±0,400	
		Acrilat de *i*-butil	
50	0,8256	2,733±0,202	20,20±0,86
60	0,4128	7,186±0,172	
70	0,124	18,089±0,463	
		Acrilat de terțiar butil	
50	0,992	1,734±0,175	21,34±0,59
60	0,496	5,031±0,78	
70	0,1653	12,954±0,265	
		Acrilat de *n*-octil	
50	0,8256	2,198±0,16	22,81±0,92
60	0,4128	7,064±0,36	
70	0,124	17,993±0,35	

Tabela 69

Valorile constantei vitezei de creștere și ale căldurilor de polimerizare pentru cîțiva monomeri [49]

Monomerul	k_2, mol·l·s^{-1} 60°C	Căldura de polimerizare Kcal/mol
Stiren	176	16,4
α-metilstiren	—	9,0
Acrilat de metil	2090	18,7
Metacrilat de metil	734	13,0

numeroase date cu privire la asemenea substanţe, inapte de homopolimerizare, dar utilizabile în schimb cu succes în procesul de copolimerizare, deşi reacţia bazată pe autocreştere este imposibilă. Copolimerizarea poate fi ea însăşi extinsă pe această cale, incorporînd în copolimer substanţe considerate în genere nepolimerizabile de natura SO_2, CO etc.

În afară de cele expuse pînă acum este interesantă polimerizarea unor monomeri neobişnuiţi cum ar fi *p*-xilenul şi derivaţii săi [150]. Deşi mecanismul polimerizării acestora nu este încă perfect elucidat, se presupune în genere că este de natură radicalică.

Toţi factorii enumeraţi, caracterizînd structura monomerului, influenţează nu numai viteza proceselor de homopolimerizare, dar şi microstructura catenelor obţinute. Studii calitative asupra stereoselectivităţii reacţiilor de polimerizare radicalică, s-au efectuat cu acrilaţi de izopropil şi ciclohexil [151] şi cu o serie de esteri vinilici incluzînd acetatul de vinil, mono-, di- şi tricloracetat de vinil, trifluoracetat de vinil [152]. Pentru a obţine rezultate comparative privind *stereoregularitatea* polimerilor obţinuţi, aceştia s-au sintetizat la aceeaşi temperatură (60 °C) şi prin hidroliză s-au transformat în poli(alcooli de vinil) corespunzători, şi au fost supuşi apoi unor studii de solubilitate şi umflare. Polimerul cu gradul de umflare cel mai redus, s-a caracterizat ca cel mai cristalin, respectiv cu cel mai mare grad de *stereoregularitate* (tabela 69). Rezultatele astfel obţinute au fost confirmate de difracţia cu raze X.

Diferenţele în *stereoregularitatea* compuşilor cuprinşi în tabela 70 se atribuie *stereoselectivităţii* reacţiilor de polimerizare, cauzate mai ales de factorul polar [143].

Tabela 70

Influenţa structurii monomerului asupra tacticităţii în cazul polimerizării esterilor vinilici [143]

Monomerul R, în structura: $CH_2 = CHOCOR$	$\eta sp/c$ dl/g	Gradul de umflare la 70 °C
CH_3	4,9	
CH_2Cl	1,5	21
$CHCl_2$	0,9	5
CCl_3	0,9	6
CF_3	1,2	4

2.5.3. Particularităţile polimerizării radicalice

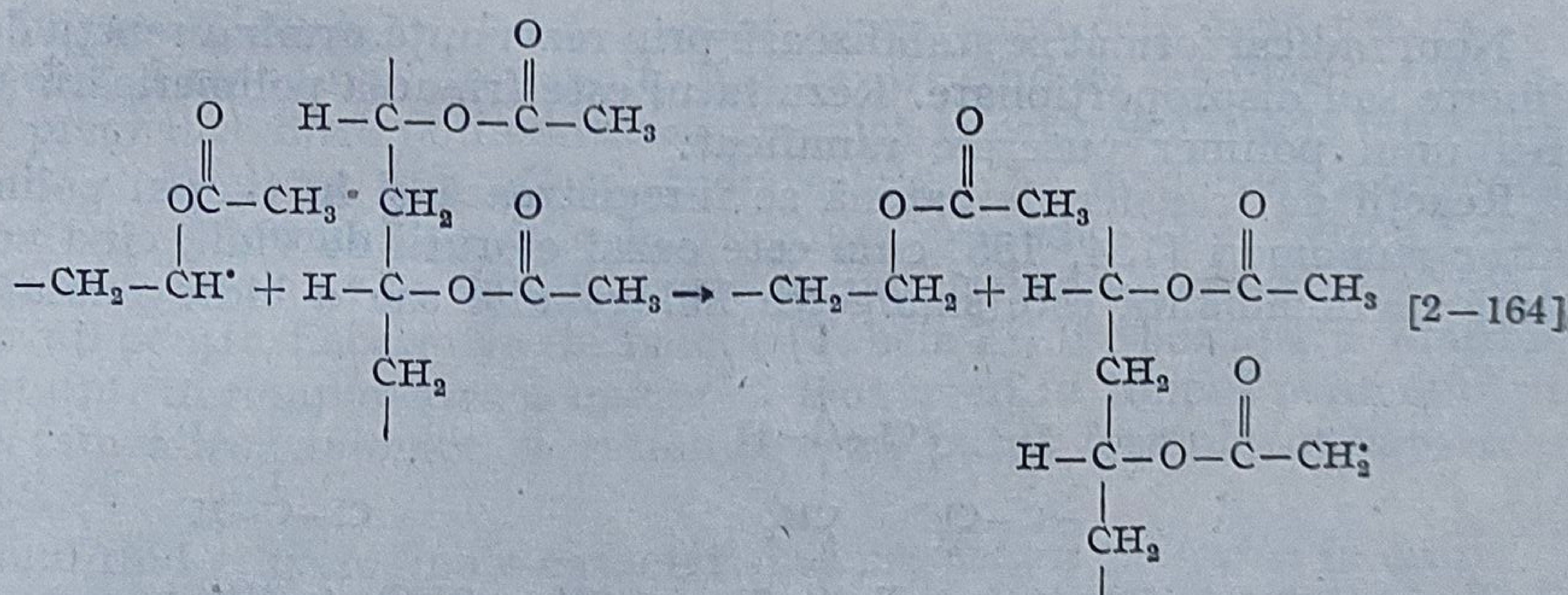
Particularităţile polimerizării radicalice decurg pe de o parte din deosebirile constatate între acestea şi reacţiile treptate de policondensare, iar pe de altă parte din distincţii şi unele asemănări cu polimerizarea cationică şi anionică.

Privind comparativ polimerizarea radicalică şi policondensarea se constată că în primul caz, chiar în primele momente, amestecul de reacţie constă din monomer nereacţionat şi polimer cu o masă moleculară ridicată, prin prelungirea procesului neavînd loc continuarea creşterii lungimii lanţului.

Astfel, o moleculă de poli(metacrilat de metil) odată formată nu-şi mai creşte progresiv masa moleculară pînă la terminarea reacţiei.

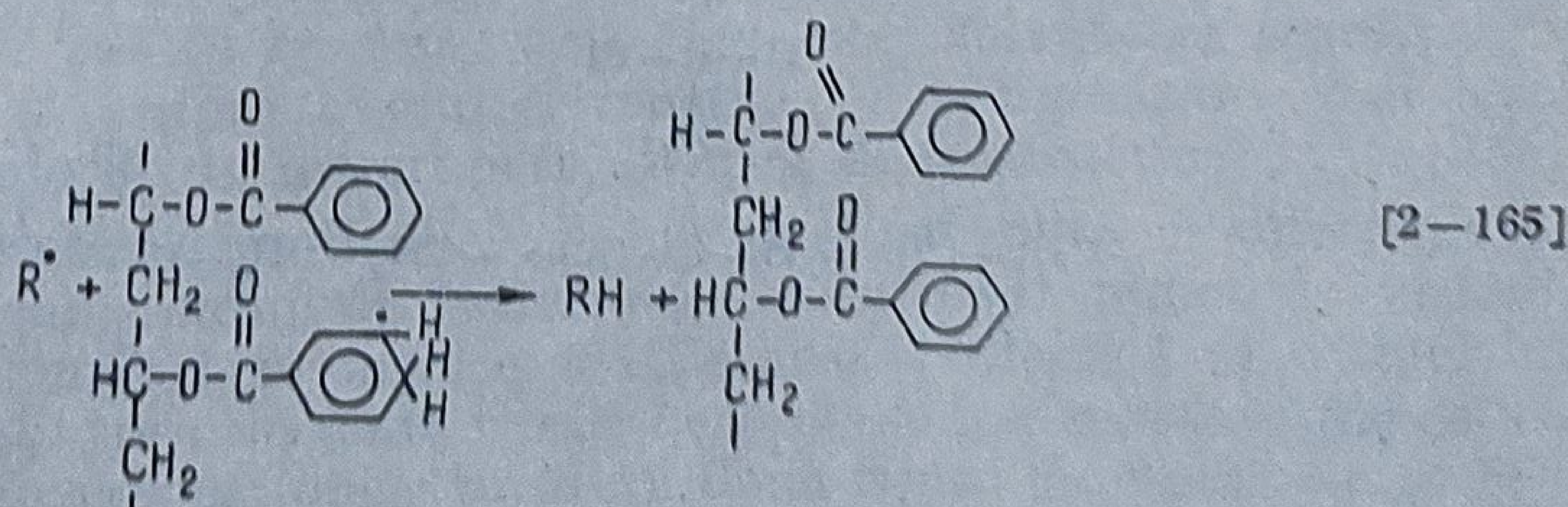
Condensarea însă a unor reactanţi de natura etilenglicolului cu acidul tereftalic sau a hexametilendiaminei cu acid adipic se distinge prin desfăşurarea în trepte evoluînd de la parteneri simpli la di-, tri-, tetrameri, etc. pînă la compuşi cu mase moleculare ridicate. În acest caz chiar la conversii de 99%, gradul mediu de polimerizare poate atinge valori de abia 100, în mediul de reacţie identificîndu-se doar foarte mici cantităţi de polimer atingînd GP = 1000. În contrast, la aceeaşi conversie toţi compuşii macromoleculari obţinuţi prin polimerizare radicalică prezintă mase moleculare foarte mari.

Se cunosc însă şi excepţii de la această regulă. Polimerii vinilici, mai ales cei caracterizaţi prin structuri ,,susceptibile" la atacul radicalic, conduc pe seama reacţiilor de transfer de lanţ la o creştere a masei moleculare. Asemenea reacţii sînt favorizate de temperaturi ridicate cînd legăturile covalente devin mai slabe, iar atomii de hidrogen mai susceptibili la atacul radicalic. Polietilena spre exemplu, la temperaturi superioare celei la care se obţine suferă procese intensive de ramificare prin transfer ; poli(acetatul de vinil) chiar la temperaturi inferioare prezintă aceeaşi comportare. Deşi toţi atomii de hidrogen aparţinînd acestui polimer sînt apţi pentru transfer, se presupune [153] că favorizaţi sînt cei provenind din funcţiunea acetat :



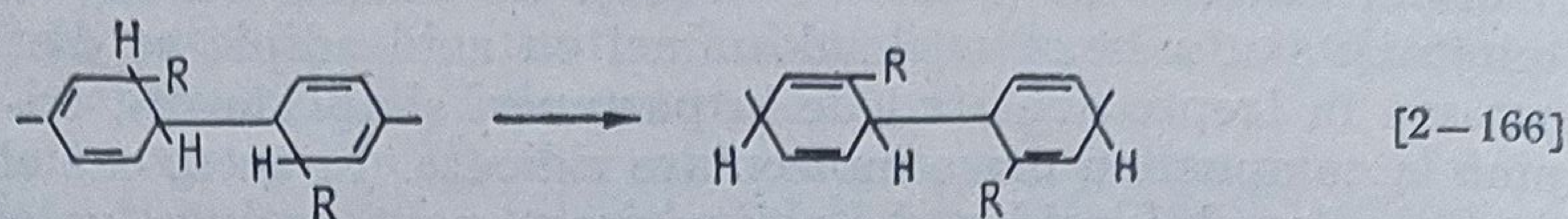
[2—164]

Macroradicalul obţinut prin reacţia [2—164] poate reacţiona în continuare cu molecule de monomer conducînd la lanţuri lungi ramificate. Transformări asemănătoare suferă şi benzoatul de vinil, probabil după următorul mecanism :



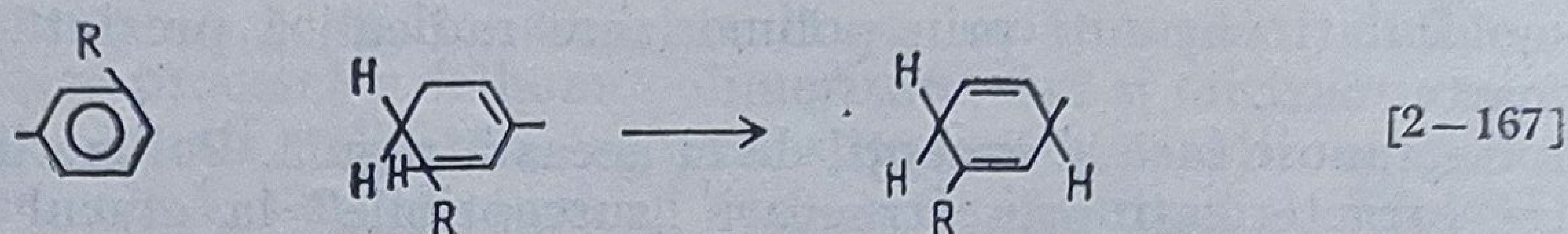
[2—165]

Fiind de natură alilică doi asemenea radicali se pot cupla sau disproporționa:



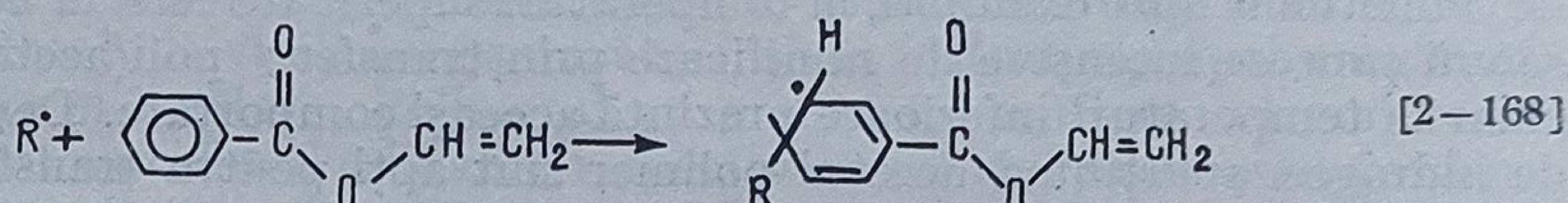
[2–166]

sau



[2–167]

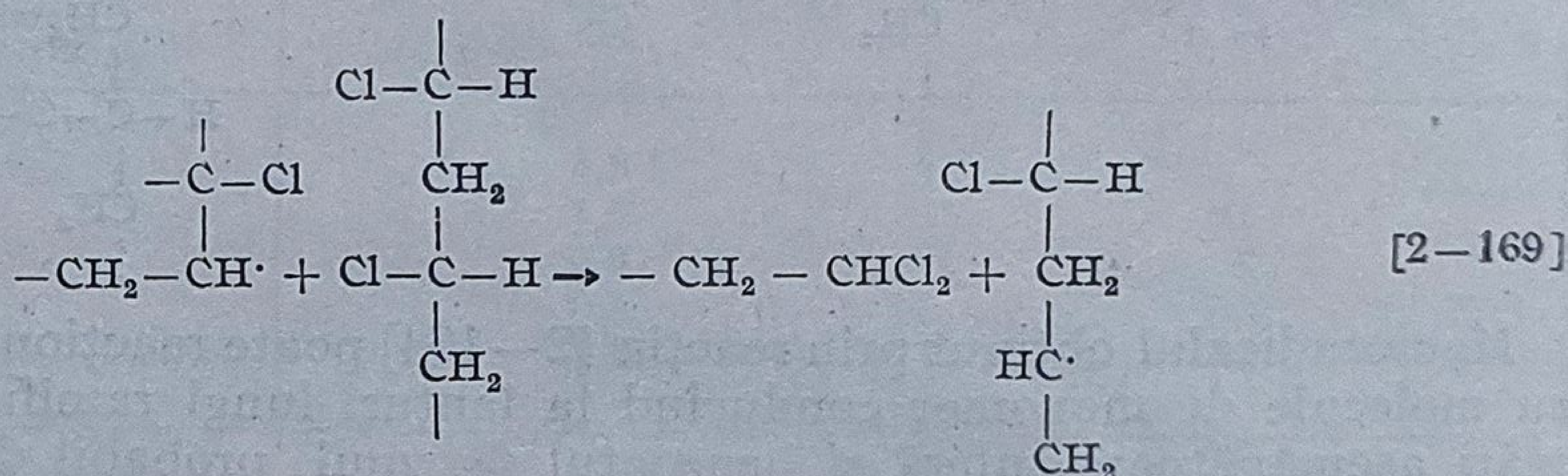
O reacție similară a radicalului R′ în creștere se poate produce în raport cu monomerul:



[2–168]

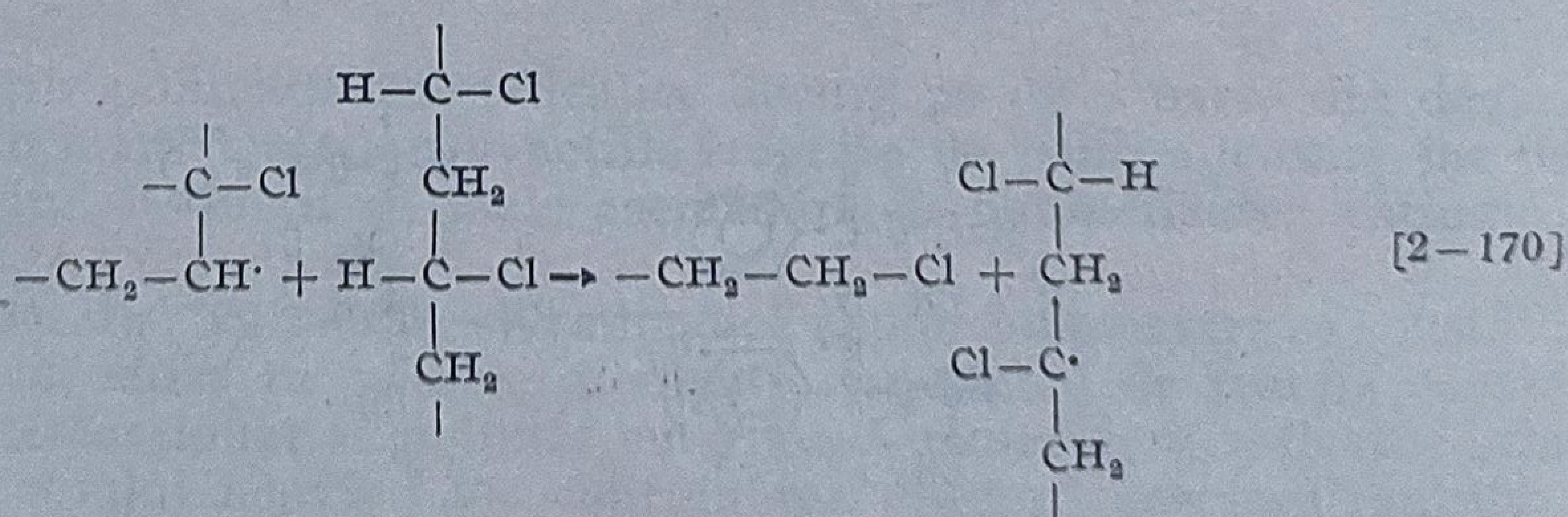
Noul radical format se stabilizează prin rezonanță urmînd reacții de recombinare sau disproporționare. Rezultatul este frînarea polimerizării și formarea unui polimer puternic ramificat.

Reacții de transfer de catenă se înregistrează și în timpul polimerizării altor monomeri [154, 155] cum este cazul clorurii de vinil, cînd nu se știe dacă predominantă este smulgerea halogenului sau a hidrogenului terțiar.



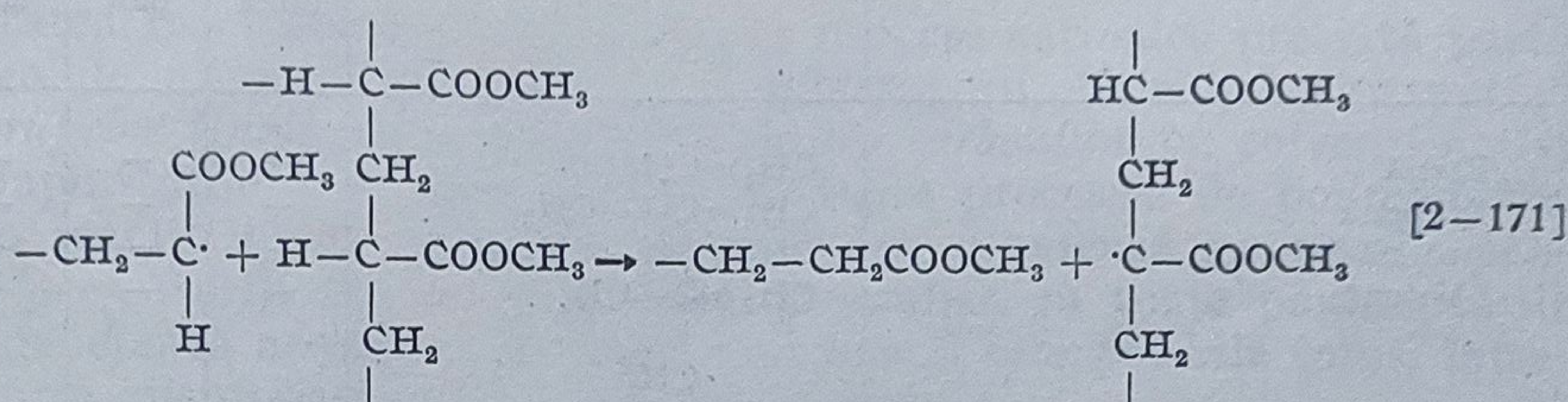
[2–169]

sau



[2–170]

Pare curios că monomerii neconjugaţi manifestă transfer de lanţ către polimerul corespunzător deşi radicalii ce intră în competiţie se caracterizează prin energie ridicată, la fel cu cei capabili de conjugare, producînd radicali de joasă energie. Astfel acrilaţii, mai ales de metil prezintă capacităţi de transfer către polimerii lor, ajutate de caracteristicile electronacceptoare ale grupelor ester care modifică densitatea electronică a hidrogenului terţiar aparţinînd polimerului:



[2–171]

Radicalul format poate adiţiona la acrilat, furnizînd structuri ramificate. Se presupune că efecte asemănătoare au loc şi în timpul polimerizării nitrilului acrilic [156].

Comparînd polimerizarea radicalică cu cea ionică apar diferenţe fundamentale în mecanismele de reacţie, chiar atunci cînd cele două procese se aplică aceluiaşi monomer. Mai mult, sînt cazuri cînd se manifestă diferenţieri mai pregnante între polimerizarea anionică şi cationică, decît între una dintre aceste căi şi cea radicalică, studiate la acelaşi monomer. Asemenea particularităţi, determină pe de o parte viteza şi modul de iniţiere a fiecărui proces de iniţiere iar pe de altă parte permite selecţia monomerilor celor mai adecvaţi pentru fiecare tip de reacţie (Tabela 71). Pe baza particularităţilor constatate în comportarea a numeroşi monomeri în timpul polimerizării omogene radicalice, anionice şi cationice s-au putut formula următoarele concluzii:

În primul rînd grupele finale caracterizînd *promotorii radicalici* în creştere reprezintă specii libere, iar cele de tip anionic sau cationic sînt întotdeauna asociate cu *contraionii* corespunzători. Excepţiile la această regulă sînt foarte rare (spre exemplu este cazul polimerizării în fază solidă).

Reţinerea *contraionului* de către capătul *macroionului* în creştere depinde de stabilitatea grupelor ionice finale, de natura chimică a contraionului, de polaritatea mediului, de prezenţa electroliţilor. Se pare că formarea perechii intime de *macroioni în creştere : contraion*, deci solvatarea ionului are un efect considerabil asupra evoluţiei reacţiei de polimerizare, mai ales asupra vitezei globale şi de întrerupere, asupra microstructurii lanţurilor.

Reacţiile de polimerizare radicalică, anionică şi cationică se diferenţiază net în privinţa mecanismului de întrerupere. Din acest punct de vedere apar apropieri în comportare între polimerizarea radicalică şi cationică, mai pregnante decît între cele două tipuri de procese ionice. Reacţiile radicalice şi majoritatea celor cationice prezintă două tipuri de cinetică a între-

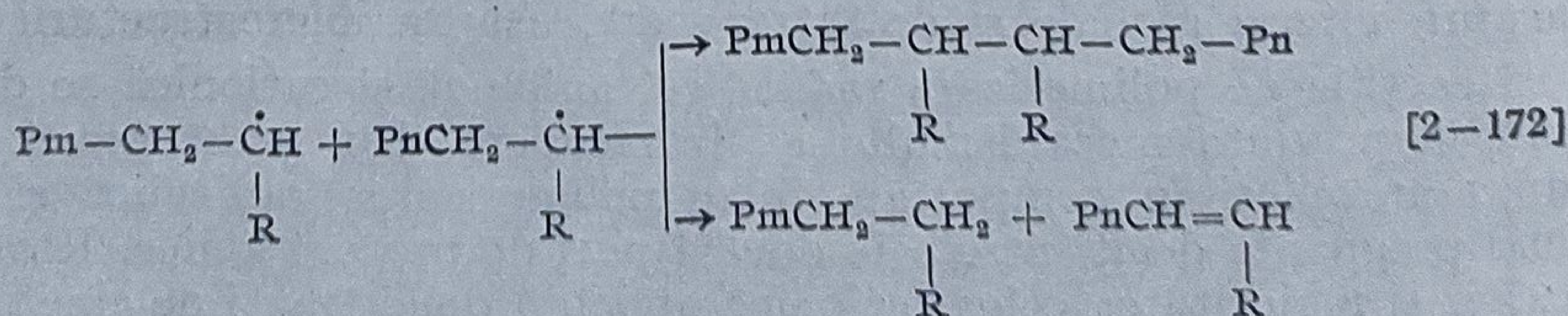
Tabela 71

Capacitatea monomerilor olefinici de a polimeriza prin mecanisme radicalice, anionice şi cationice [143]

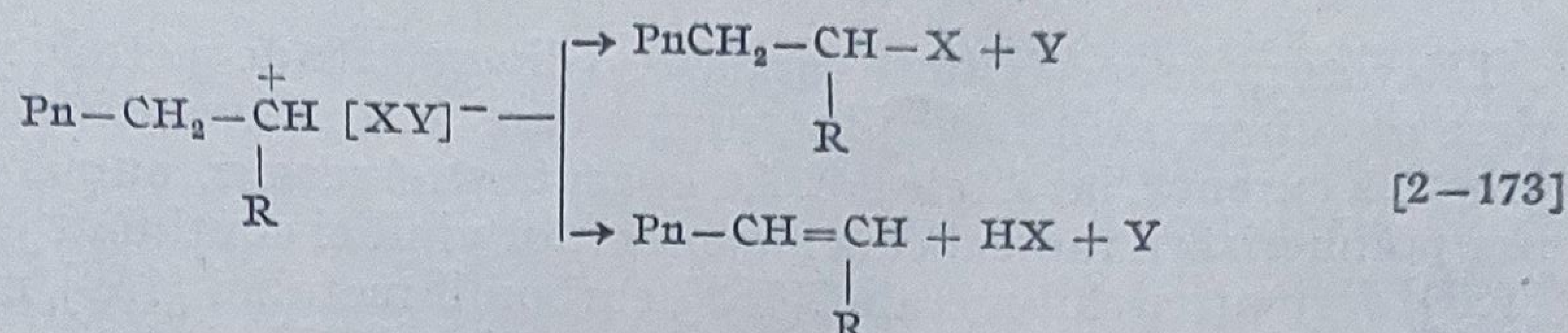
Monomerul olefinic	Structura monomerului	Iniţiere omogenă			Iniţiere heterogenă
		Radicalică	Cationică	Anionică	
Etenă	$CH_2=CH_2$	+	—	+	+
Propenă	$CH_2=CH-CH_3$	—	—	—	+
Butenă-1	$CH_2=CH-CH_2-CH_3$	—	—	—	+
i-butenă	$CH_2=C-CH_3$ | CH_3	—	—	+	—
Butadienă 1,3	$CH_2=CH-CH=CH_2$	+	+	—	+
Izopren	$CH_2=C-CH=CH_2$ | CH_3	+	+	—	+
Stiren	$CH_2=CH-C_6H_5$	+	+	+	+
Clorură de vinil	$CH_2=CH-Cl$	+	—	—	+
Clorură de viniliden	$CH_2=C-Cl$ | Cl	+	+	—	—
Fluorură de vinil	$CH_2=CF_2$	+	—	—	—
Tetrafluoretenă	$CF_2=CF_2$	+	—	—	+
Eteri vinilici	$CH_2=CHOR$	—	—	+	+
Esteri vinilici	$CH_2=CHOCOR$	+	—	—	—
Esteri acrilici	$CH_2=CHCOOR$	+	+	—	+
Esteri metacrilici	$CH_2=C-COOR$ | CH_3	+	+	—	+
Acrilonitril	$CH_2=CH-CN$	+	+	—	+

+, Monomer capabil să polimerizeze pînă la mase moleculare mari;
—, Nu apare reacţia de polimerizare sau rezultă polimeri cu masă moleculară mică, oligomeri

ruperii lanţului: *recombinarea şi disproporţionarea*. În cazul radicalic acestea implică întotdeauna două particule în creştere:

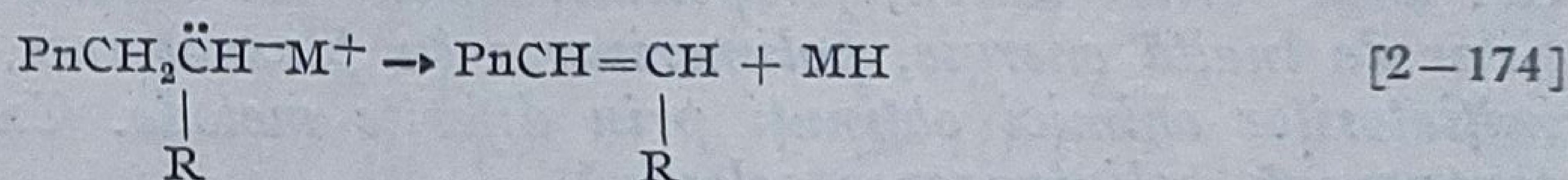


În cazul cationilor recombinarea şi disproporţionarea se produc de obicei între grupa finală a particulei în creştere şi contraionul aceleiaşi particule active:



$$Pn-CH_2-\overset{+}{C}H(R)\,[XY]^- \rightarrow \begin{cases} PnCH_2-CH(R)-X + Y \\ Pn-CH{=}CH(R) + HX + Y \end{cases} \qquad [2-173]$$

Majoritatea reacţiilor anionice şi cîteva procese cationice prezintă particularitatea de a nu manifesta stadiul întreruperii, bineînţeles exceptînd reacţia *grupelor finale carbanionice* sau de *tip carbonium* cu solvenţi activi sau cu impurităţile care apar oricum, în toate procesele de polimerizare. Asemenea reacţii lipsite de stadiul întreruperii generează aşa-numiţi *polimeri vii* (crescători). Nu se poate însă generaliza că toate polimerizările anionice generează asemenea polimeri căci uneori este posibilă totuşi întreruperea prin disproporţionare, conform reacţiei:



$$PnCH_2\ddot{C}H(R)^-M^+ \rightarrow PnCH{=}CH(R) + MH \qquad [2-174]$$

Un alt punct de asemănare între polimerizarea radicalică şi cea cationică este că în ambele cazuri reacţia de transfer prezintă mare importanţă, în timp ce în polimerizarea anionică această reacţie este de mică însemnătate.

În sfîrşit, o ultimă caracteristică ce distinge polimerizarea radicalică de cea ionică este *tipul bimolecular* al întreruperii în primul caz. Participarea a două particule macroradicalice la îndeplinirea ultimului stadiu al polimerizării implică reducerea sensibilă a particulelor active şi în acelaşi timp necesitatea menţinerii în mediul de reacţie cel puţin a unei concentraţii de 10^{-8}—10^{-9} moli /radicali. În polimerizările anionice sau cationice nu există niciodată tendinţa ca două lanţuri ionice cu încărcare identică să reacţioneze, ceea ce dă posibilitatea atingerii unor valori mult mai mari ale concentraţiei particulelor crescătoare, fără ca dimensiunile lanţurilor finale să fie afectate. Din acest motiv, la polimerizarea omogenă concentraţia *carbanionilor* sau ionilor *carboniu* aparţinînd catenelor crescătoare poate atinge uşor valori de 10^{-2}—10^{-3} moli, asigurînd viteze de reacţie de 10^4—10^5 ori mai mari decît reacţiile radicalice ale aceluiaşi monomer, energiile de activare ale propagării fiind comparabile.

O particularitate de importanţă practică ce delimitează reacţiile de polimerizare radicalică de cele ionice, constă în gama largă a metodelor fizice apte de a fi utilizate pentru iniţierea şi conducerea polimerizării radicalice. Acestea pot fi realizate cu bune rezultate în fază gazoasă, solidă sau lichidă, pentru ultima cale cunoscîndu-se *procedeele bloc, soluţie, precipitare, suspensie* şi *emulsie*. Fiecare din aceste tehnici prezintă caracteristici proprii, avantaje şi dezavantaje.

Reacţiile de polimerizare ionică se limitează aproape în întregime la metodele în soluţie sau bloc şi doar în ultimul timp s-au înregistrat realizări în stare cristalină şi în fază solidă.

2.5.4. Reacţia de iniţiere

Literatura de specialitate cunoaşte o diversitate de metode şi sisteme de iniţiere a polimerizării radicalice, dintre care unele devenite clasice, aplicate în practica curentă, iar altele noi. Au apărut astfel recent, numeroase studii asupra polimerizării radicalice a monomerilor vinilici conţinînd peroxizi metalici [157], derivaţi alchil-metalici [158], carbonili metalici [159], metale de tranziţie [160], halogenuri ale metalelor de tranziţie [161], chelaţi metalici [162] etc.

Majoritatea iniţiatorilor uzuali, ca peroxidul de benzoil sau azobisizobutironitrilul, care produc radicali activi, nu sînt discriminatorii în comportarea lor faţă de diferiţi monomeri producînd polimerizarea acestora cu viteze comparabile. Iniţierea selectivă a polimerizării radicalice este un fenomen nou, cercetat mai ales în Anglia şi Japonia şi realizat în principal cu chelaţi metalici [163].

Pornind de la modalitatea formării centrelor active ale polimerizării radicalice, reacţiile de iniţiere se pot grupa în cîteva *tipuri reprezentative* ca: *termopolimerizarea*, *fotopolimerizarea*, *polimerizarea sub acţiunea radiaţiilor de înaltă energie*, *polimerizarea în plasmă rece*, *mecano-chimică* sau a *iniţiatorilor chimici obţinuţi prin diferite metode*. Ca un caz particular se conturează *polimerizarea selectivă*.

2.5.4.1. Termopolimerizarea

Polimerizarea termică se realizează prin încălzirea monomerilor nesaturaţi, fără adăugarea vreunui agent iniţiator. În acest caz, promotorii lanţului macromolecular trebuie să apară prin scindarea termică a monomerului în radicali. Există foarte puţine date privitoare la acest tip de iniţiere, din cauza vitezei mici şi a sensibilităţii apreciabile faţă de impurităţi (urme de substanţe cu caracter peroxidic, oxigen atmosferic) care pot masca iniţierea pur termică. Date reproductibile s-au obţinut doar pentru polimerizarea termică a stirenului, dar nici în acest caz mecanismul nu este pe deplin elucidat. S-a presupus că iniţierea termică se produce prin formarea biradicalilor într-o reacţie bimoleculară.

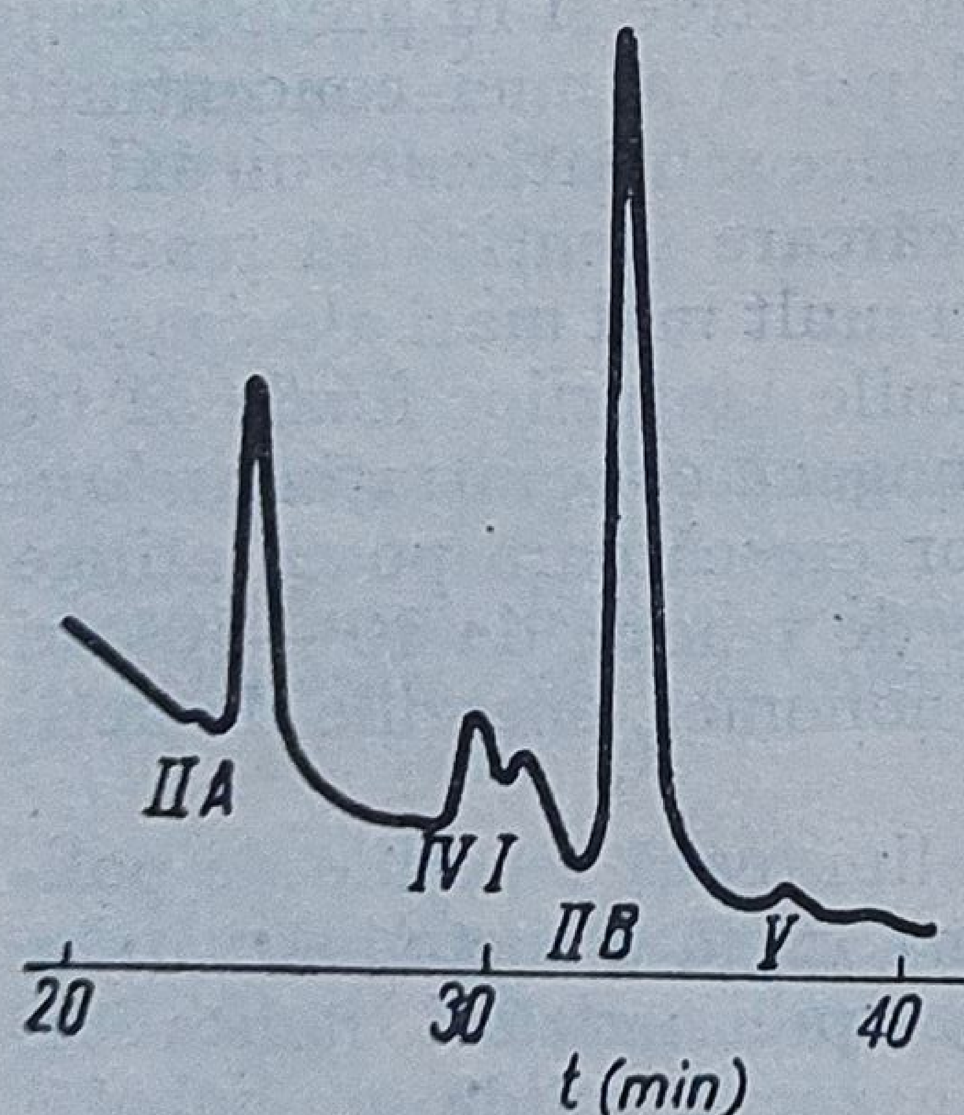


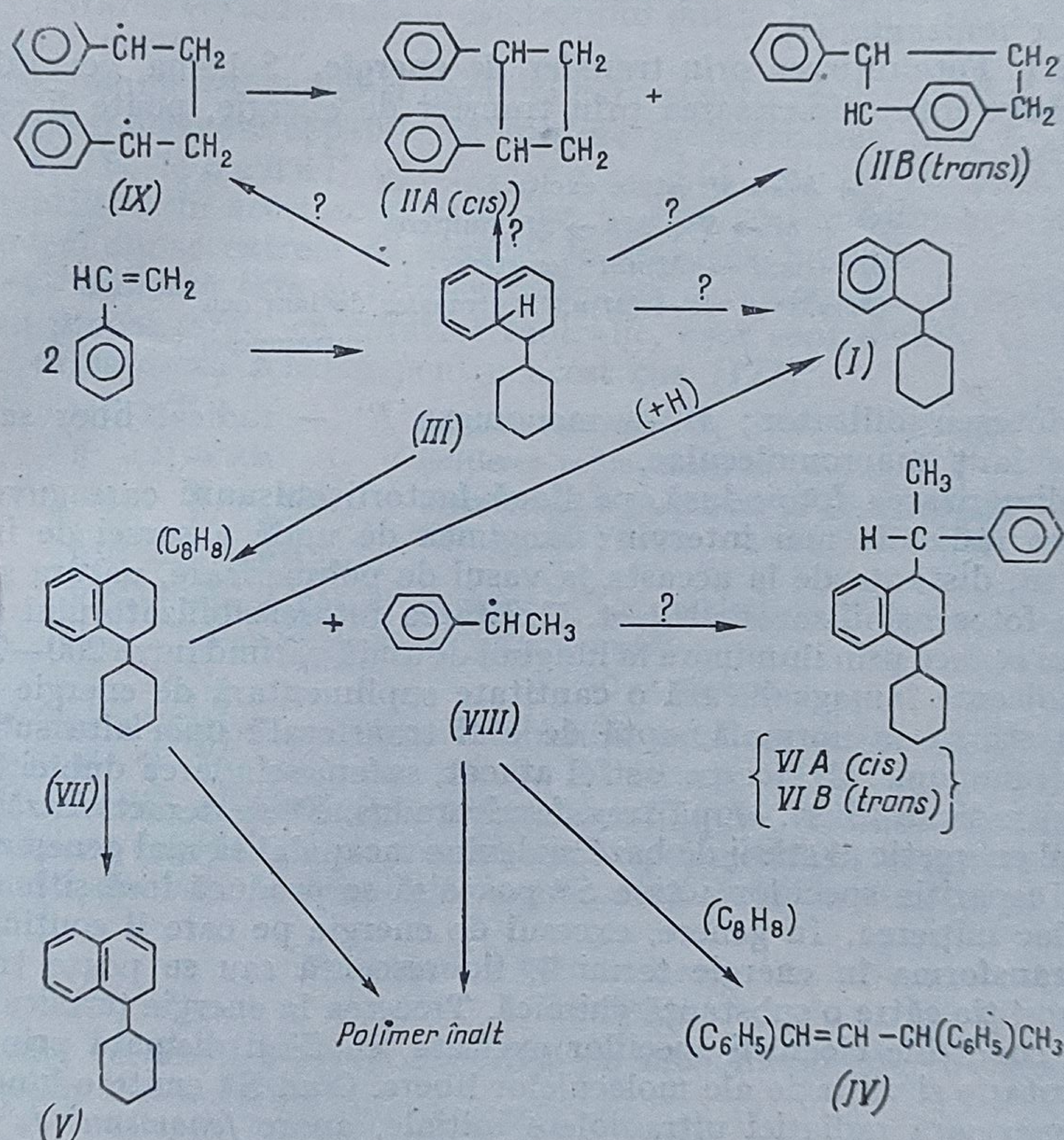
Fig. 57 Polimerizarea termică a stirenului: cromatograma în gaz a fracţiunii dimere (coloană QF—1, la 140 °C):

I) 1-feniltetralină; II A) *cis* 1,2-difenilciclobutan; II B) *trans*-1,2-difenilciclobutan; IV) 1,3 difenilbutilen; V) 1-fenil-1,2-dihidronaftalen [164]

O schemă recentă este propusă de către W. G. Brown [164]. El pleacă de la datele lui K. F. Müller [165] care arată că polimerizarea termică a stirenului la 130 °C dă o fracţiune dimeră, constînd din 1-feniltetralină (I) (70%) şi 1,2 ciclobutan de configuraţie nespecificată (*cis* II*A* *sau* II*B*) (15%). F. R. Mayo a observat de asemenea formarea compusului (I) la încălzirea stirenului în prezenţa iodului, explicată de el

printr-un rearanjament de tip Diels-Alder sub forma unui dimer (III). Aceleaşi rezultate le obţin R. M. Dodson şi A. G. Zielka [168].

În polimerizarea pur termică W. G. Brown [169] identifică compusul (I) doar în cantităţi neînsemnate. Într-un studiu ulterior [164], avînd la bază fracţionarea polistirenului sintetizat termic şi identificarea fracţiunilor pe cale cromatografică (Fig. 57), autorul ajunge la concluzia că de fapt (I) nu este aşa cum s-a crezut mult timp componentă principală a polimerizării stirenului la temperatura de 130°C. El propune, în concordanţă cu rezultatele din figura 57 următoarea schemă:



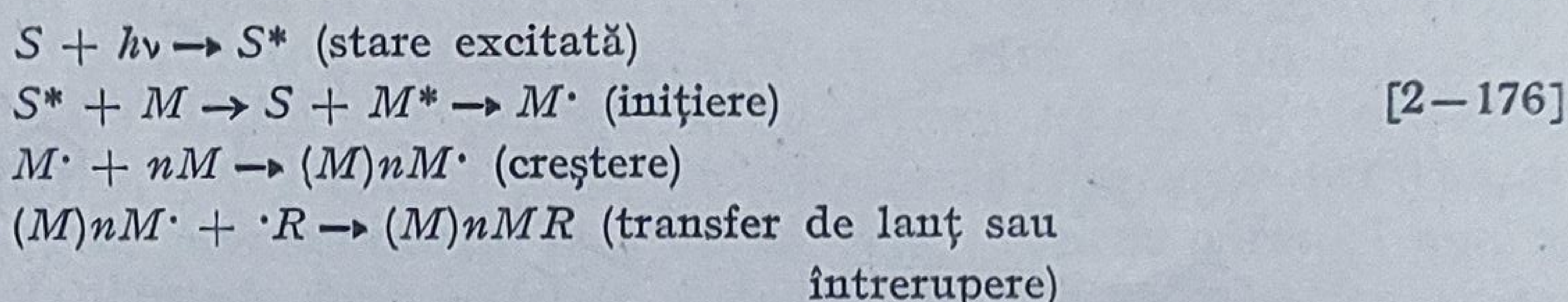
Schema reacţiilor termice ale stirenului [164]

Această reprezentare admite ca şi cea a lui Mayo, formarea unui produs de condensare de tip Diels-Alder (III), capabil să reacţioneze cu o nouă moleculă de stiren, dînd derivaţii VI şi VII. Se consideră că (III) poate genera în aceeaşi măsură II *A* şi III *B* sau favoriza închiderea ciclului prin intermediul biradicalului IX. Această schemă se bazează pe date experimentale şi este confirmată de calcule energetice, deşi mai conţine numeroase semne de întrebare.

2.5.4.2. Fotopolimerizarea [170]

Polimerizarea fotoindusă se bazează pe absorbţia radiaţiilor ultraviolete de către anumite substanţe chimice, care se transformă în specii excitate labile şi prin rearanjare structurală, fragmentare sau transfer de energie furnizează radicali liberi al căror atac ulterior asupra monomerului realizează polimerizarea. Yamamoto şi Oster consideră [171] că polimerizarea fotoindusă este asemănătoare cu cea decurgînd sub acţiunea radiaţiilor ionizante (γ).

2.5.4.2.1. Fotoiniţierea prin transfer de energie. Schema generală după care decurge fotopolimerizarea prin transfer de energie, poate fi reprezentată astfel:



$$S + h\nu \rightarrow S^* \text{ (stare excitată)}$$
$$S^* + M \rightarrow S + M^* \rightarrow M^\cdot \text{ (iniţiere)} \qquad [2-176]$$
$$M^\cdot + nM \rightarrow (M)nM^\cdot \text{ (creştere)}$$
$$(M)nM^\cdot + {}^\cdot R \rightarrow (M)nMR \text{ (transfer de lanţ sau întrerupere)}$$

în care:

S — fotosensibilizator; M — monomer; $R^\cdot$ — radical liber sau fragment de lanţ macromolecular.

În polimerizarea fotoindusă, pe lîngă factorii obişnuiţi care guvernează un proces radicalic mai intervin: lungimea de undă a sursei de iradiere, puterea sa, distanţa de la aceasta la vasul de polimerizare, natura şi cantitatea de fotosensibilizator utilizat. Excitarea fotosensibilizatorului sau iniţiatorului se face prin iluminare la lungimi de undă variind între 200—700 mμ; astfel molecula înmagazinează o cantitate suplimentară de energie comparativ cu starea sa normală, aptă de a fi transferată unei alte substanţe, cum ar fi monomerul. Acesta, astfel atacat, suferă scindarea dublei legături furnizînd radicali liberi. După transferul produs, S^* se dezactivează, revine la nivelul energetic al stării de bază şi devine incapabil să mai genereze specii active. Dispariţia speciilor active S^* poate să se producă însă şi înainte de a avea loc iniţierea. În genere, excesul de energie pe care îl conţine S^* se poate transforma în energie termică, fluorescentă sau se poate transfera prin absorbţie către o substanţă chimică. Trecerea la energie termică se produce în condiţiile ciocnirii speciilor excitate, ea fiind disipată prin mişcările de rotaţie şi vibraţie ale moleculelor libere. Cînd S^* emite o lungime de undă superioară radiaţiei ultraviolete iniţiale, apare *fenomenul de fluorescenţă*. Dacă starea excitată a *fotosensibilizatorului* are o viaţă suficient de lungă, energia sa va putea fi utilizată în scopul iniţierii polimerizării.

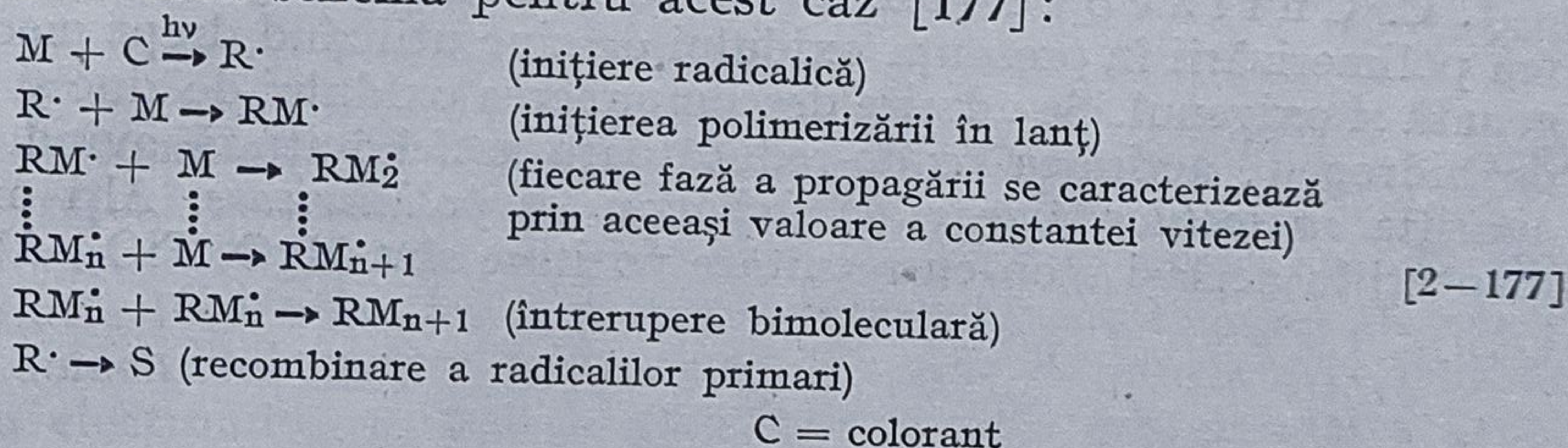
Se consideră că fotosensibilizatorii excitaţi, metastabili sînt capabili să convertească alte substanţe chimice (monomeri) la mono- sau biradicali. Iniţierea monoradicalică se produce printr-un transfer de energie de la S^* la monomer care ia o formă intermediară excitată (M^*), devenind ulterior radical ($M\cdot$). Această evoluţie este susţinută de către D. H. Johnson şi A. V. Tobolsky [172] şi B. Baysal şi A. V. Tobolsky [173] în cazul fotopolimerizării metacrilatului de metil cu raze ultraviolete

cu o lungime de undă de 290 mμ, la temperatura de 60 °C. S. S. M e d v e d e v [174] referindu-se la același exemplu, consideră că în procesul de foto-inițiere moleculele excitate se transformă în biradicali, care trec spontan la monoradicali.

Formarea biradicalilor se preconizează prin reacția speciei active (S^*) cu ea însăși sau cu monomer rezultînd $\cdot S\cdot$ sau $\cdot SM\cdot$ care în procesul de foto-polimerizare generează $\cdot M\cdot$ Astfel, antracenul excitat cu UV în prezența unor monomeri generează asemenea biradicali. H. W. M e l v i l l e [175] consideră că prin iradierea directă a monomerilor cu raze ultraviolete se produce excitarea considerabilă a electronilor dublei legături ce-i transformă în biradicali activi.

S-au găsit numeroși compuși organici care absorb radiații UV și se transformă în specii activate capabile să inițieze polimerizarea prin transfer de energie. W. E. M o c h e l, J. L. C r a n d a l l și J. H. P e t e r s o n [176] au utilizat în acest scop benzoina, *grupul carbonil* din această substanță dovedindu-se extrem de sensibil la acțiunea luminii.

Frecvent utilizată este și fotosensibilizarea cu coloranți. Aceasta este în genere un proces rapid, cu caracter radicalic, ușor controlabil. G. O s t e r propune următoarea schemă pentru acest caz [177]:



$M + C \xrightarrow{h\nu} R\cdot$ (inițiere radicalică)

$R\cdot + M \rightarrow RM\cdot$ (inițierea polimerizării în lanț)

$RM\cdot + M \rightarrow RM_2^{\cdot}$ (fiecare fază a propagării se caracterizează prin aceeași valoare a constantei vitezei)

$RM_n^{\cdot} + M \rightarrow RM_{n+1}^{\cdot}$ [2—177]

$RM_n^{\cdot} + RM_n^{\cdot} \rightarrow RM_{n+1}$ (întrerupere bimoleculară)

$R\cdot \rightarrow S$ (recombinare a radicalilor primari)

C = colorant

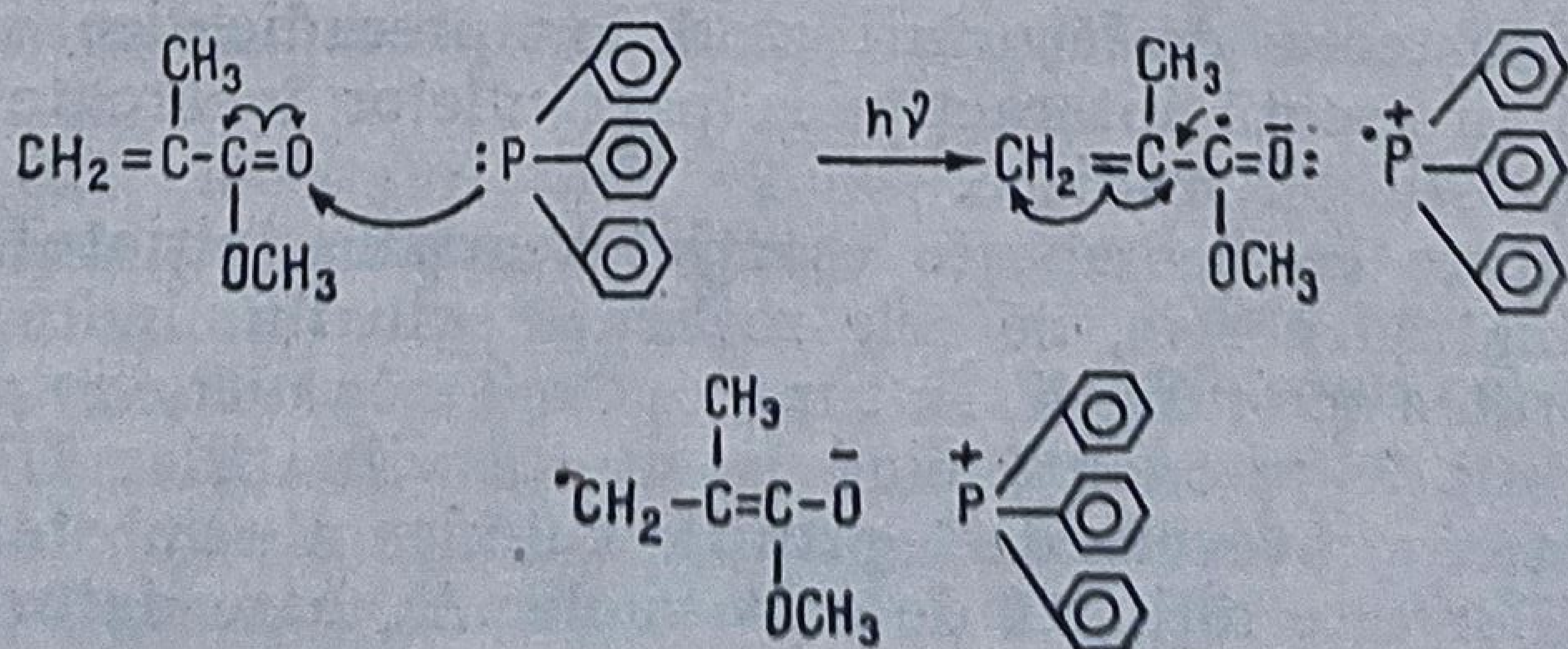
Un alt model de polimerizare fotoindusă este cea realizată în prezența trifenilfosfinei. T. J. M a o și R. J. E l d r e d [178] au descoperit că derivații trifenilici ai fosforului, arsenului, stibiului, bismutului sînt capabili să inițieze fotopolimerizarea. În cazul polimerizării metacrilatului de metil, acești derivați se dispun în următoarea serie, în funcție de eficacitatea lor:



$$\Phi_3P > \Phi_3Bi > \Phi_3Sb > \Phi_3As \quad [2—178]$$

Φ = fenil

Se admite ca acești derivați formează cu monomerul complecși utilizînd dubla legătură a acestuia:



2.5.4.2.2. Fotoiniţiere prin descompunere. Polimerizarea indusă prin lumină s-a studiat în prezenţa unor iniţiatori capabili să se descompună în radicali sub acţiunea fotonilor. Reprezentativi din această categorie sînt peroxidul de benzoil şi azoizobisbutironitrilul cărora li se alătură încă numeroase substanţe caracterizate prin comportare similară. Unele exemple vor mai fi prezentate la tratarea *polimerizării iniţiate.* În acest paragraf reţinem doar *fotoiniţierea* cu compuşi anorganici. Compuşii anorganici metalici de tipul $Fe(OH)_3$ sau $FeCl_3$ sînt de asemenea iniţiatori activi în fotopolimerizare. Lumina acţionînd asupra unor sisteme ionice de acest tip produce un transfer de electroni între anionul şi cationul constituient, în sensul reducerii cationului (de ex. la Fe^{2+}) şi oxidării anionului avînd drept rezultat apariţia unui atom sau radical liber ce îndeplineşte rol de iniţiator al fotopolimerizării monomerului, coexistent în mediul de lucru [179]. Prin acest mecanism Cr. Simionescu [180] a fotopolimerizat nitrilul acrilic în soluţie de $SnCl_4$, iar A. A. Heltz şi E. G. Lendrat [181] acrilamida lucrînd cu $SnCl_2$ şi solvenţi organici. În acelaşi studiu se discută acţiunea favorabilă de fotoiniţiere în polimerizare a sărurilor feroase şi de nichel.

J. C. Curiacose [182] şi G. K. Oster [171] realizează fotoiniţierea polimerizării în prezenţa oxidului de zinc utilizînd drept mediu apa oxigenată şi oxigenul. Se admite descompunerea oxidului de zinc şi peroxidului de hidrogen, acţiunea oxido-reducătoare astfel iniţiată avînd ca rezultat apariţia *radicalilor hidroxilici iniţiatori de polimerizare.* Alţi oxizi experimentaţi în acelaşi scop cu rezultate pozitive sînt MgO, TiO_2, Al_2O_3 şi CrO_3 [183].

2.5.4.3. Polimerizarea sub acţiunea radiaţiilor de înaltă energie [70]

Radiaţiile de înaltă energie (γ, α, X, electroni rapizi, laser, etc) iniţiază polimerizarea monomerilor atît în fază gazoasă cît şi lichidă. La temperaturi obişnuite polimerizarea iniţiată de radiaţii decurge întotdeauna după mecanisme radicalice. La temperaturi scăzute însă, s-au reuşit în cîteva cazuri şi polimerizări prin mecanisme ionice.

Iniţierea polimerizării prin radicali sau ioni reprezintă de fapt ultima treaptă într-o succesiune de procese ce apar ca rezultat al acţiunii primare a radiaţiei asupra substanţei chimice. Efectul chimic al acţiunii radiaţiei este determinat însă de cumularea tuturor acestor procese. Din această cauză se impune cunoaşterea desfăşurării stadiilor preradicalice ale radiolizei, care reprezintă în esenţă interacţiunea particulelor încărcate ale radiaţiei cu electronii substanţei iradiate.

O particularitate ce deosebeşte esenţial reacţiile iniţiate sub acţiunea radiaţiilor de înaltă energie, de cele realizate prin iluminarea ultravioletă este neselectivitatea celor dintîi. În timp ce excitarea ultravioletă se produce numai în condiţii de rezonanţă cînd frecvenţa vibraţiilor UV corespunde celei caracteristice provocate de legăturile chimice ale substanţei utilizate, energia radiaţiilor este reţinută de orice moleculă, care datorită actelor de

ionizare declanşate, trece în stare excitată. Cantitatea de energie absorbită poate fi considerată proporţională cu numărul total de electroni existenţi în unitatea de volum a substanţei, care nu depinde de natura chimică a moleculei, ci de tipul de iniţiere. Electronul rapid, eliberat de cuanta γ a Co^{60} pierde în medie o energie de 0,02 eV, atunci cînd se propagă pe distanţă de 1Å, în mediu apos, în timp ce particulele α sînt caracterizate prin pierderi de aproape 1000 de ori mai mari. Valoarea pierderii de energie pe unitatea de distanţă parcursă de particulă, se denumeşte pierdere liniară de energie (*P.L.E.* sau în literatura străină *L.E.T.*).

În *chimia radiaţiilor randamentele produselor de reacţie sau a particulelor intermediare se exprimă prin numărul de molecule revenind la 100 eV energie absorbită şi se notează cu G.*

Electronul rapid, eliberat sub acţiunea radiaţiei parcurgînd substanţa chimică, prin interacţiune cu aceasta îşi pierde treptat energia, cedînd-o în cantităţi variabile, care în corpurile lichide şi solide ating 20—50 eV. Se admite, că energia ΔE pierdută, nu este reţinută de o singură moleculă, ci determină o *excitare colectivă*, — denumită *delocalizată* —, a unui anumit domeniu. Lungimea λ a acestuia se găseşte din ecuaţia:

$$\lambda = \frac{hv}{\Delta E} \qquad [2-180]$$

în care: h — constanta lui P l a n c k; v — viteza electronului. În cazul electronilor rapizi $v = 10^{10}$ cm/s şi respectiv $\lambda = 10^2$Å.

Esenţa *fenomenului de excitare colectivă* este încă puţin cunoscută. Se ştie că după primele 10^{-14} s are loc migrarea şi redistribuirea energiei absorbite în limitele domeniului excitat unde se produc acte de ionizare ce conduc la formarea electronilor secundari, caracterizaţi prin energii mai scăzute şi a cation-radicalilor. Cu cît nivelul energetic al electronului secundar este mai ridicat cu atît drumul parcurs de el în mediul de lucru va fi mai lung. Final, pierzîndu-şi energia în urma deplasării efectuate electronul se transformă în *electron cald*, ce se găseşte la distanţe variabile de *cation-radicalul mamă*. După o perioadă de 10^{-14}—10^{-13} s, în domeniile excitate se dezvoltă şi parţial se încheie diferite *procese concurente* sau *succesive*, realizate cu ajutorul electronilor calzi, cation-radicalilor şi moleculelor excitate. Dacă în prima etapă de existenţă a domeniului excitat nucleele rămîn imobile, cea de a doua dimpotrivă, implică oscilaţii ale nucleelor, deplasări elementare ale atomilor, ruperea şi formarea legăturilor chimice. Procesele dezvoltate în domeniul excitat, în cel de al doilea stadiu al *radiolizei* se realizează fie prin participarea electronilor calzi şi a cation-radicalilor primari, fie a moleculelor excitate.

În primul caz, electronul cald, acţionînd asupra moleculei lichidului înconjurător, produce polarizarea acesteia şi se *solvatează* în plan intermolecular. *Energia de solvatare*, calculată chiar pentru hidrocarburi saturate atinge ~2eV, iar în lichide polare este şi mai mare. Electronii solvataţi efectuează un număr mai mare sau mai mic de deplasări dezordonate trecînd dintr-un plan intermolecular în altul vecin, final recombinîndu-se cu cation-radicalul mamă. Durata de existenţă a unui electron solvatat este cu atît mai

mare, cu cît este mai mare distanţa ce-l separă de cation şi valoarea constantei dielectrice a lichidului.

Moleculele electronacceptoare, în particular hidrocarburile aromatice, captează electronul, formînd anionii corespunzători. Mai este de asemenea posibilă o *reţinere disociativă* a electronului, constînd în descompunerea acceptorului în anion şi radical:



$$e^- + RX \rightarrow \dot{R} + X^- \qquad [2-181]$$

Ciocnirea electronului sau a anionilor formaţi cu cationul, determină degajarea unor importante cantităţi de energie şi ca rezultat apar molecule excitate.

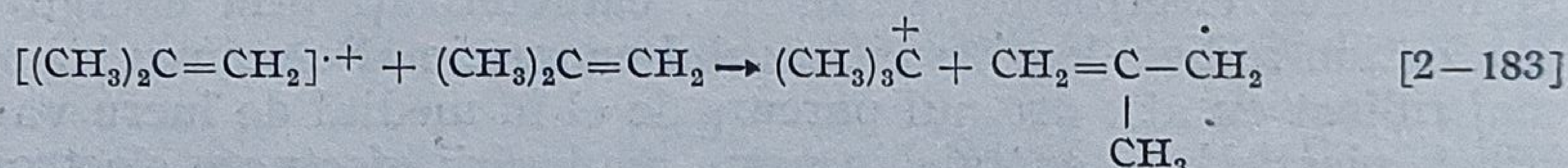
În lichide îngheţate, aflate în *stare sticloasă*, electronii solvataţi şi anionii au durate de existenţă îndelungate şi se acumulează în cantităţi importante. În perioada de dezgheţ are loc neutralizarea sarcinilor.

Alte procese sînt condiţionate de participarea *cation-radicalilor primari*, capabili să reacţioneze rapid cu alte molecule. Asemenea *reacţii ion-moleculare* prezintă importanţă pentru chimia radiaţiilor, doar atunci cînd se desfăşoară suficient de rapid, încît să concureze recombinarea ionului cu electronul, deci cînd nu necesită energii de activare prea ridicate. Din acest punct de vedere au însemnătate pentru chimia radiaţiilor *reacţiile ion-moleculare exoterme şi termoneutre*. Ca exemplu, poate fi citată disocierea cation-radicalilor primari ai hidrocarburilor alifatice ramificate, favorizînd formarea ionilor de carboniu:



$$[(CH_3)_3CC_2H_5]^{\cdot +} \rightarrow (CH_3)_2\overset{+}{C}C_2H_5 + \dot{C}H_3 \qquad [2-182]$$

sau reacţia convenabilă din punct de vedere energetic dintre cation-radicalii izobutenei cu molecula corespunzătoare:



$$[(CH_3)_2C{=}CH_2]^{\cdot +} + (CH_3)_2C{=}CH_2 \rightarrow (CH_3)_3\overset{+}{C} + CH_2{=}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{-}\dot{C}H_2 \qquad [2-183]$$

probabil aceasta este reacţia de iniţiere a polimerizării la temperaturi scăzute a acestui monomer.

Cation-radicalii primari, pot de asemenea adiţiona un electron, extrăgîndu-l din molecule electronodonoare după reacţia:



$$\overset{\cdot +}{M} + A \rightarrow M + \overset{\cdot +}{A} \qquad [2-184]$$

cu caracter exoterm, atunci cînd potenţialul de ionizare al moleculei A este mai mic decît cel al moleculei M.

O deosebită importanţă pentru chimia radiaţiilor o are calculul randamentului în cation-radicali primari $G(\overset{\cdot +}{M})$ şi electroni $G(e^-)$, de fapt a *randamentului de ionizare*:



$$G(\overset{\cdot +}{M}) = G(e^-) \qquad [2-185]$$

În fază gazoasă această valoare poate fi nemijlocit măsurată. S-a stabilit, că pentru diferite gaze şi vapori ai compuşilor organici, randamentul de ionizare variază între 3 şi 4. Întrucît potenţialele de ionizare ating valori cuprinse

între 15 şi 11 eV, rezultă că aproximativ jumătate din energia absorbită se consumă pentru ionizarea moleculelor, iar restul pentru formarea moleculelor excitate şi excitarea ionilor formaţi.

Determinarea $G(\dot{M}^{+})$ sau $G(e^{-})$ în fază condensată este mult mai dificilă. S-a arătat totuşi [184—187] că în sticle organice îngheţate la temperatura de 77°K, conţinînd mici adausuri de amine aromatice sau alte substanţe electronodonoare, prin iradiere are loc formarea cation-radicalilor $\dot{A}^{+}$ corespunzători acestor substanţe. Valoarea $G(\dot{A}^{+})$ depinde de natura sticlei şi adausului, valoarea maximă 3—3,5 fiind obţinută pentru N,N-dimetil-p-fenilendiamină şi indusă în poli(metacrilat de metil). S-a dovedit că formarea cation-radicalilor nu este rezultatul acţiunii directe a radiaţiei asupra adausului. Sarcina pozitivă a nucleului este capabilă să migreze în sticla îngheţată, după schema:



$$\dot{M}^{+} + M \rightarrow M + \dot{M}^{+} \qquad [2-186]$$

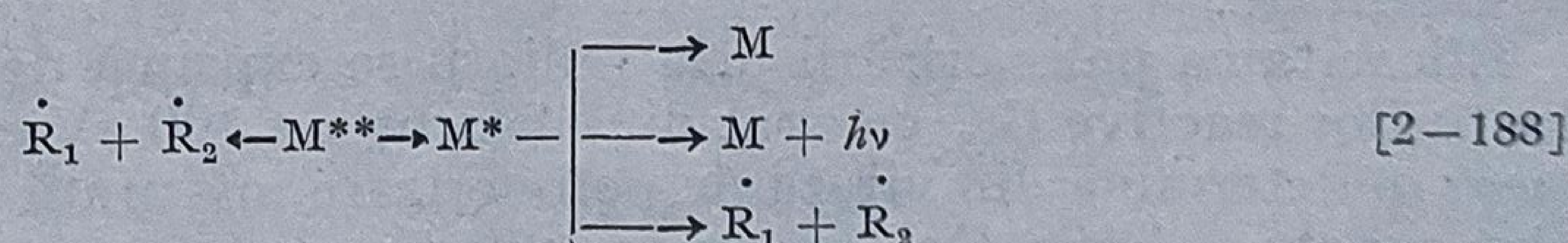
Datorită apropierii dintre $\dot{M}^{+}$ şi moleculele electronodonoare se produce o reacţie de tipul [2—184], care în cazul difenilaminei se poate scrie:



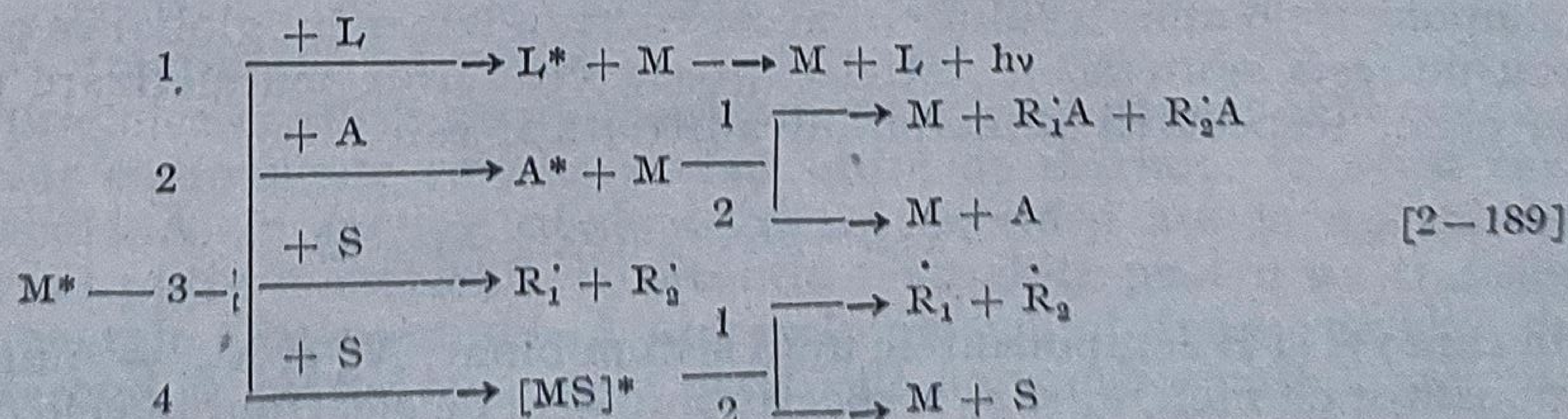
$$\dot{M}^{+} + \Phi\ddot{N}H\Phi \rightarrow M + \Phi\dot{N}^{+}H\Phi \qquad [2-187]$$

Astfel se apreciază că randamentul maxim stabilit $G(\dot{A}^{+})$ este apropiat de $G(\dot{M}^{+})$.

Alte tipuri de procese iniţiate sub acţiunea radiaţiilor sînt cele ce decurg cu participarea moleculelor excitate. Acestea se formează fie prin neutralizarea sarcinilor, fie direct prin interacţiunea particulei rapide încărcate cu moleculele lichidului. Dacă molecula se află la un înalt nivel de excitare (M^{**}) ea poate suferi după o durată de 10^{-13} s fie descompunerea în radicali liberi, fie să treacă pe un nivel inferior de excitare (M^{*}) iniţiind ulterior diferite procese ca descompunere în radicali, dezactivare însoţită sau nu de luminiscenţă, conform schemei:



Dacă sistemul este policomponent (soluţie sau amestecuri de lichide), apare posibilitatea realizării unor noi procese ca în schema:



În această schemă L şi A reprezintă mici adausuri dintr-un al doilea component. Procesul 1 ilustrează o fluorescenţă sensibilizată (sau fosforescenţă), procesul 2.1 — descompunerea sensibilizată a moleculelor aparţinînd adausului, 2.2 — ,,protecţia'' moleculelor M de descompunerea sub acţiunea radiaţiei, 3 — formarea radicalilor prin reacţia M* cu molecula solventului S, 4 — formarea unui complex intermediar, capabil de descompunere prin radicali liberi (4.1) sau în moleculele iniţiale (4.2), reprezentînd deci dezactivarea lui M*.

Toate procesele ilustrate se finalizează cu formarea radicalilor liberi, reprezentînd cel de al treilea stadiu al radiolizei.

Formarea radicalilor nu se poate produce decît după 10^{-13}—10^{-14} s din momentul conturării domeniului excitat. Dacă apariţia lor are loc strict în acest interval de timp, ei vor fi cuprinşi în întregime în limitele domeniului excitat, avînd dimensiuni de ordinul 10^{-6} cm. Dacă în acest domeniu se disipează 25—50 eV, din calcule urmează că el va conţine 1—2 perechi ionice şi 2—3 molecule excitate. Admiţînd că toate aceste particule se vor transforma în radicali, numărul lor va fi cuprins între 2 şi 8, echivalent cu o concentraţie de 0,01—0,1 mol.

Astfel eficacitatea utilizării radicalilor în scopul iniţierii polimerizării, precum şi compoziţia şi randamentul compuşilor de radioliză, este determinată în principal de concurenţa reacţiilor de recombinare a radicalilor primari existenţi în limitele unui domeniu excitat şi reacţiile radicalilor primari cu acceptorii.

Dacă particulele reprezentînd precursorii radicalilor se caracterizează prin durate de existenţă mari, ele reuşesc să difuzeze mult dincolo de limitele domeniului excitat, să formeze radicali într-un volum mult mai mare, determinînd scăderea probabilităţii de recombinare a radicalilor primari.

Polimerizarea monomerilor vinilici sub acţiunea radiaţiilor, la temperaturi relativ coborîte, decurge de regulă după un mecanism radicalic, supunîndu-se legităţilor valabile acestui tip de reacţii: proporţionalitatea vitezei cu rădăcina pătrată din intensitatea iradierii (puterea dozei), inhibarea de către oxigen, lungimea lanţurilor fiind implicit determinată de viteza de polimerizare.

Eficacitatea polimerizării prin radiaţii se exprimă de obicei prin numărul lanţurilor reactive G_{in} ce apar din absorbţia a 100 eV energie. Viteza de iniţiere se determină din viteza de polimerizare măsurată practic. În tabela 72 sînt redate valorile G_{in}, pentru o serie de monomeri.

Atunci cînd polimerizarea decurge în prezenţa adausurilor sau a mai multor monomeri, se impune determinarea numărului de radicali formaţi din toate componentele amestecului. În acest caz randamentul global se poate supune sau nu *legii aditivităţii*. Astfel expresia vitezei de polimerizare prin radiaţii în cazul respectării principiului aditivităţii este:

$$V_{A+B} = kI_0 (N_A e_A G_A + N_B e_B G_B) \qquad [2-190]$$

în care: A şi B componentele unui sistem binar, N_A şi N_B — numărul corespunzător de moli, e_A şi e_B respectiv numărul de electroni în cele două compo-

Tabela 72

Eficacitatea inițierii (G_{in}) pentru cîțiva monomeri [70]

Monomerul	Trimiterea bibliografică				
	[188]	[189]	[190]	[191]	[192]
Stiren	1,6	0,4	0,5—0,6	0,22	0,41
Metacrilat de metil	27,5	3,5—4,9	5,0	3,14	—
Acetat de vinil	33,0	7,9—8,6	—	—	5,65
Acrilat de metil	23,5	—	—	—	—
Acrilonitril	27,0	—	—	—	—
Eter vinilbutilic	—	4,8	—	—	—

nente, iar $N_A e_a$, $N_B e_b$, cantități proporționale, cu energia absorbită de acestea, G_A și G_B randamentele în radicali în sistemele monocomponente corespunzătoare.

Dacă se consideră că toți radicalii formați inițiază lanțuri de polimerizare, ceea ce este valabil pentru fracțiuni molare ale monomerului depășind 0,1, atunci viteza de polimerizare, plecînd de la ecuațiile [2—189] și [2—190] este dată de expresia [2—191]:

$$V = V_1^{1/2} \frac{k_2}{k_3^{1/2}} [M] \qquad [2\text{—}191]$$

în care:

V_1 — viteza de inițiere; k_2 — constanta vitezei de creștere; k_3 — constanta vitezei de întrerupere; [M] — concentrația monomerului.

$$V = (kI_3\, e_A\, G_A)^{1/2} \frac{k_2}{k_3^{1/2}} (A^{3/2}) \left[1 + \frac{e_B\, G_B\, (B)}{e_A\, G_A\, (A)}\right]^{1/2} \qquad [2\text{—}192]$$

Separînd ecuația [2—192] în ecuațiile corespunzătoare monomerilor puri (concentrația $[A]_0$) și trecînd la fracțiuni molare, se obține:

$$\frac{V}{V_{A_0}} = \left[\frac{1}{\frac{1 + m_B V_B}{m_A V_A}}\right]^{3/2} \left[1 + \frac{e_B\, G_B\, m_A}{e_A\, G_A\, m_A}\right]^{1/2} \qquad [2\text{—}193]$$

în care: V_A și V_B — volumele molare ale monomerilor și solvenților; m_A și m_B — fracțiunile lor molare.

Cele mai prielnice condiții de polimerizare se creează atunci cînd concentrația ambelor componente este de același ordin de mărime. În acest caz, fiecare moleculă A, în momentul ionizării și excitării are în apropierea sa imediată cel puțin o moleculă B, situație favorabilă pentru un transfer reciproc de energie. Presupunînd că procesele de schimb între energiile de excitare și sarcini se petrec mai rapid decît cele de transformare a molecu-

lelor excitate în radicali, se poate scrie, indiferent de cantitatea de energie ce revine fiecărei componente, că:

$$\frac{(B^*)}{(A^*)} = \alpha \frac{(B)}{(A)} \qquad [2-194]$$

unde α — coeficientul de distribuție. Cînd $\alpha > 1$, la concentrații egale ale A și B energia trece în principal de la A la B; la $\alpha < 1$, transformarea este inversă. Din ecuația [2—194] rezultă:

$$(A^*) = \frac{[A]}{[A] + \alpha[B]} [[A^*] + [B^*]] \qquad [2-195]$$

și o expresie similară pentru B*.

Suma [A*] + [B*] este proporțională cu cantitatea de energie absorbită în unitatea de timp (ab):

$$[A^*] + [B^*] = kIab \qquad [2-196]$$

Notînd cu w_A și w_B probabilitățile obținerii radicalilor din moleculele excitate A* și B* vitezele lor de formare se pot exprima prin:

$$V_R = [A^*]w_A + [B^*]w_B \qquad [2-197]$$

sau

$$V_R = kI\,ab\,w_A \frac{1 + \alpha \frac{[B]\,w_B}{[A]\,w_A}}{1 + \alpha \frac{[B]}{[A]}} \qquad [2-198]$$

Se poate considera că ecuația [2—198] reprezintă expresia vitezei de inițiere în condițiile transferului de energie. În tabela 73 sînt cuprinse valorile α

Tabela 73

Valorile α și w_A/w_B pentru cîteva sisteme binare [70]

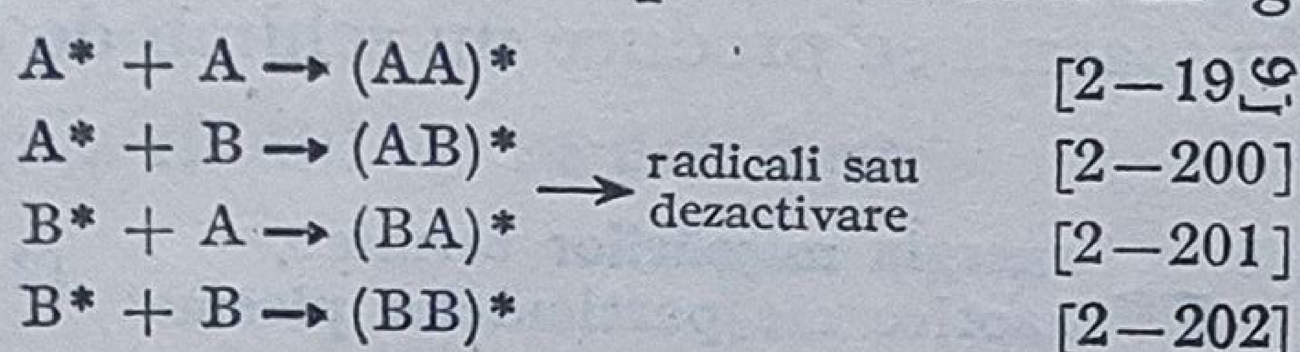
Sistemul		w_A/w_B
Metacrilat de metil-acetat de etil	1,0	1,0
Metacrilat de metil-benzen	1,5	0,11
Metacrilat de metil, — tetraclorură de carbon	45,0	2,4
Stiren — tetraclorură de carbon	30,0	19,0

și raportul w_A/w_B, găsite pentru cîteva sisteme binare, din date experimentale.

Dacă se admite că $w_B/w_A = G_B/G_A$ și se consideră G_R pentru benzen 0,70, se obțin următoarele valori pentru G_R:

Benzen 0,70
Stiren 0,80
Metacrilat de metil 6,3
Acetat de etil 6,3
Tetraclorură de carbon 15,4

În cazul sistemelor policomponente fiecare moleculă excitată reacționează cu cele înconjurătoare, fapt ce influențează probabilitatea dezactivării și transformărilor chimice ulterioare. Interacțiunile dintre moleculele excitate și neexcitate, pot fi privite într-o primă aproximație ca formarea unor complecși binari între aceste particule. În multe cazuri acest tip de interacțiune poartă un caracter acceptoro-donor. Cu cît este mai mică diferența dintre potențialul de ionizare al donorului și natura electronică a acceptorului și cu cît este mai ridicat nivelul de excitare al donorului, cu atît sînt mai favorabile condițiile formării *complexului acceptoro-donor*. Astfel pentru sisteme bicomponente sînt în genere posibile următoarele cazuri:



$$A^* + A \rightarrow (AA)^* \quad [2-199]$$
$$A^* + B \rightarrow (AB)^* \quad [2-200]$$
$$B^* + A \rightarrow (BA)^* \quad [2-201]$$
$$B^* + B \rightarrow (BB)^* \quad [2-202]$$
$$\longrightarrow \text{radicali sau dezactivare}$$

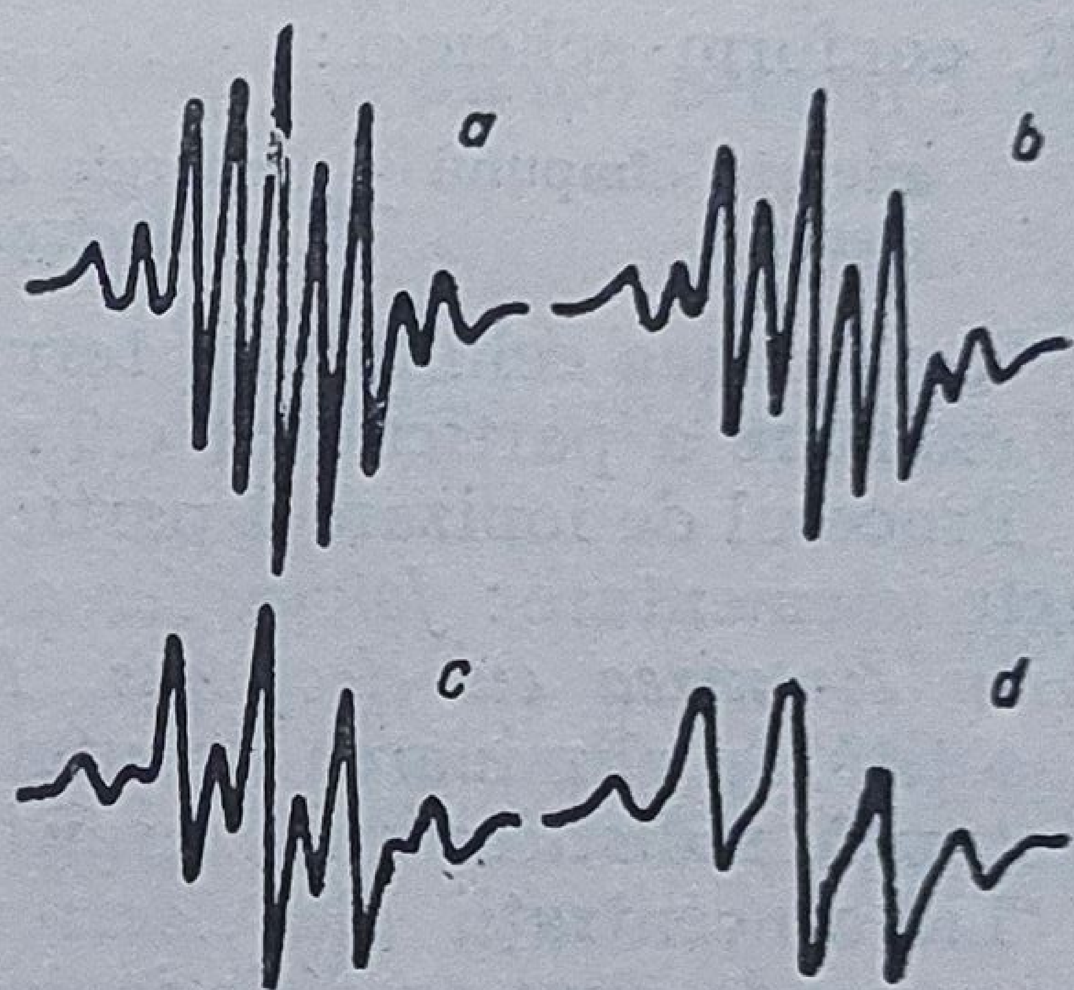
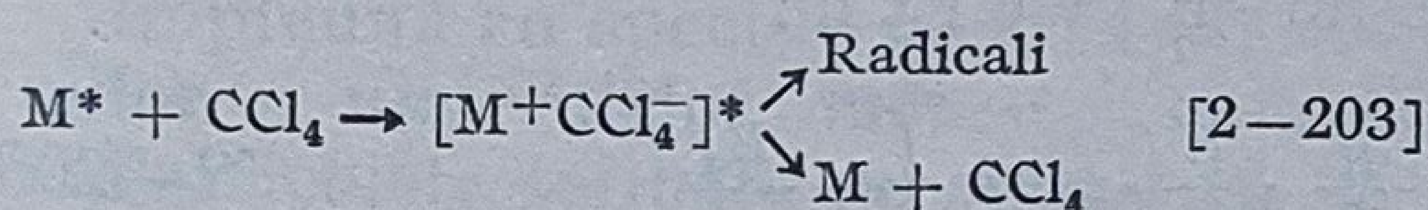


Fig. 58 Modificarea spectrelor RES în timpul polimerizării, în sursă, la 25°C. Viteza dozei: 347 000 rad/h; durata de iradiere: a) 1 h; b) 10 h; c) 20 h, d) 40 h [193]

Randamentul scăzut în radicali la adăugarea în stiren sau benzen a cîtorva procente de tetraclorură de carbon poate fi explicat prin formarea complecșilor acceptoro-donori între molecula excitată a stirenului și tetraclorura de carbon. Descompunerea unui asemenea complex în radicali are loc cu mai mare probabilitate decît formarea radicalilor din molecule de benzen și stiren conform schemei:



$$M^* + CCl_4 \rightarrow [M^+CCl_4^-]^* \begin{cases} \nearrow \text{Radicali} \\ \searrow M + CCl_4 \end{cases} \quad [2-203]$$

În ultimul timp, prezintă un deosebit interes procesele de polimerizare prin radiații realizate în fază solidă. Majoritatea lor, decurg însă după mecanisme cu caracter ionic. Totuși recent s-a evidențiat în cazul derivaților acidului metacrilic și polimerizarea în fază solidă prin specii active radicalice. Concentrația acestora a fost determinată prin spectre RES (fig. 58), iar variația sa cu durata, rezultă din figura 59 [193].

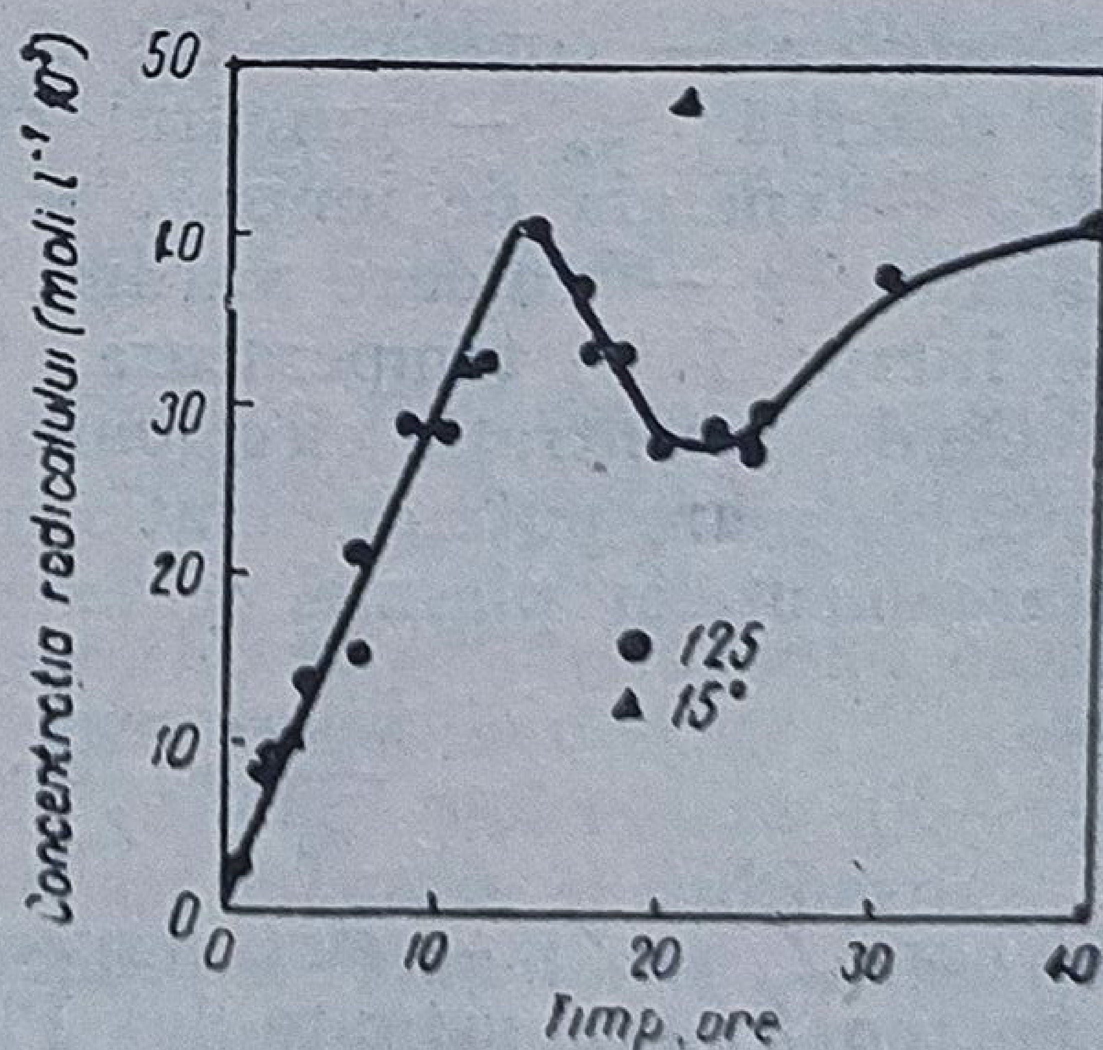


Fig. 59 Variația concentrației în radicali, prin polimerizare în sursă, la 25°C. Viteza dozei: 347,000 rad/h [193]

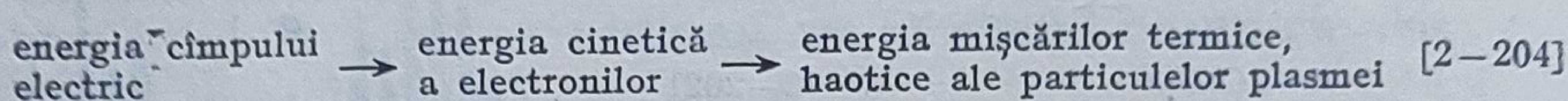
2.5.4.4. Polimerizarea în plasma rece

Plasma rece reprezintă o substanță gazoasă constînd din electroni, ioni, atomi și molecule. Proprietățile fizice

ale plasmei diferă esențial de cele ale gazelor. Astfel gazele sînt izolatoare față de curentul electric, nu iradiază lumină și nu suferă influențe ale cîmpului magnetic. Plasma dimpotrivă manifestă o bună conductivitate electrică, se iluminează puternic și suferă influențele forțelor magnetice.

Este cunoscută *plasma netermică* sau *rece* și *plasma termică*. În primul caz temperatura electronilor liberi este mult mai ridicată comparativ cu cea medie a gazului. Plasma rece se formează în descărcări electrice declanșate în condițiile de joasă presiune. În plasma termică temperatura tuturor particulelor este aceeași. Echilibrul termic al plasmei este în principal condiționat de procesele de schimb energetic dintre componentele sale.

Prin aplicarea cîmpului electric, în plasmă se produce un schimb de energii, conform schemei:



energia cîmpului electric → energia cinetică a electronilor → energia mișcărilor termice, haotice ale particulelor plasmei [2–204]

Instaurarea echilibrului termic în plasmă favorizează procese de ionizare și excitare a particulelor cît și procesul invers al recombinării lor.

Procesul de ionizare a particulelor neutre în plasmă este susținut de două acte elementare: *fotoinițierea sub acțiunea cuantelor radiației* și *ionizarea prin ciocnirea cu electronii*. Acestor acte le corespunde *fotorecombinarea* însoțită de eliminarea cuantei radiației și *recombinarea prin ciocnire triplă* datorită redistribuirii energiei între ion și cei doi electroni.

La concentrații ale electronilor în plasmă $n_e < 7 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} (ceea ce corespunde unui grad de ionizare $\simeq 10\%$ și se realizează în arcuri electrice caracterizate prin puterea redusă a curentului, la presiune atmosferică) relația dintre temperatura de ionizare și concentrația componentelor plasmei se caracterizează prin ecuația lui E l v e r t h:

$$\frac{n_e}{n_0} = \frac{3^{3/2}}{16\,\alpha^3} \cdot \frac{\xi_r}{n} \cdot \frac{E^2_{I,H}}{E^3_I} \cdot \frac{KT}{g}\, exp \left(-\frac{E_I}{KT}\right) \qquad [2-205]$$

în care: α — constanta lui S o m m e r f e l d; n — numărul electronilor de valență; ξ_n — numărul cuantic al orbitei electronilor de valență; $E_{I,H}$ — energia de ionizare a hidrogenului; E_I — energia de ionizare a gazului; g — valoare variind în limitele 1,4—4, în funcție de condițiile de lucru; T — temperatura, °K.

Cînd concentrația electronilor din plasmă $n_e > 7 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} (arcuri electrice de mare putere), relația între temperatura de ionizare și concentrația componentelor plasmei se exprimă prin ecuația lui E g g e r t — S a h:

$$\frac{n_e n_i}{n_0} = \frac{2Z_i}{Z_0} \cdot \frac{(2\pi\, me\, KT)}{h^3}\, exp \left(-\frac{E_I}{KT}\right) \qquad [2-206]$$

în care Z_i și Z_0 — sînt respectiv suma statistică pentru ioni și particule neutre; h — constanta lui Plank; n_0 și n_i — concentrația particulelor neutre și ionilor.

Transformările chimice în plasmă permit reactanților *drumuri libere mijlocii* de valori importante, ceea ce practic se concretizează în posibilitatea

ca în condiţiile unei răciri eficiente a sistemului să se obţină produse de primă necesitate ca acetilenă din gaz natural, oxid de azot din aer, compuşi macromoleculari utilizînd ca substanţă de plecare combinaţii nepolimerizabile prin metodele obişnuite.

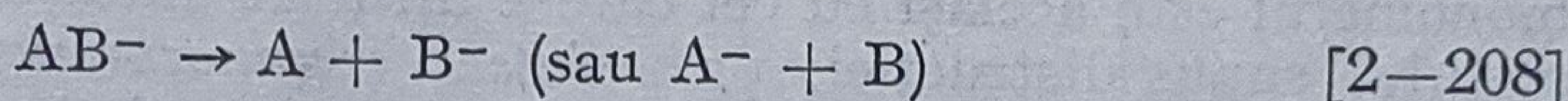
Procesele cele mai probabile care pot avea loc în condiţiile plasmei reci, în fază gazoasă, pot fi considerate următoarele:

Cînd electronii se caracterizează prin energii mici, sînt favorizate în general reacţii de adiţie, furnizînd ioni negativi:



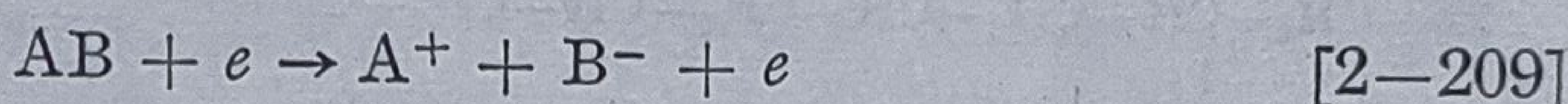
$$AB + e \rightarrow AB^- \qquad [2-207]$$

care la rîndul lor se pot disocia într-un atom neutru şi un ion negativ:



$$AB^- \rightarrow A + B^- \ (\text{sau } A^- + B) \qquad [2-208]$$

Cînd energia electronilor este ridicată, apariţia ionilor are loc şi pe alte căi:



$$AB + e \rightarrow A^+ + B^- + e \qquad [2-209]$$

sau



$$AB + e \rightarrow AB^+ + 2e \qquad [2-210]$$

ultima reacţie indică posibilitatea formării inclusiv a ionilor pozitivi care prin disociere furnizează un ion pozitiv de tip nou alături de un atom sau radical.

Împreună cu speciile menţionate coexistă şi alte stări de excitare ale atomilor şi moleculelor, metastabile, energetic complexe.

Particulele formate se comportă în reacţii ulterioare ca şi cele obţinute sub acţiunea radiaţiilor cu deosebirea că necesită energii mai scăzute.

În chimia radiaţiilor majoritatea efectelor sînt produse de particule încărcate sau electroni cu energii iniţiale de peste 75 eV, în timp ce la procesele decurgînd sub acţiunea descărcărilor electrice, indiferent de tensiunea aplicată, electronii caracterizează prin energii iniţiale nule şi rare ori depăşesc valori de peste 5 eV.

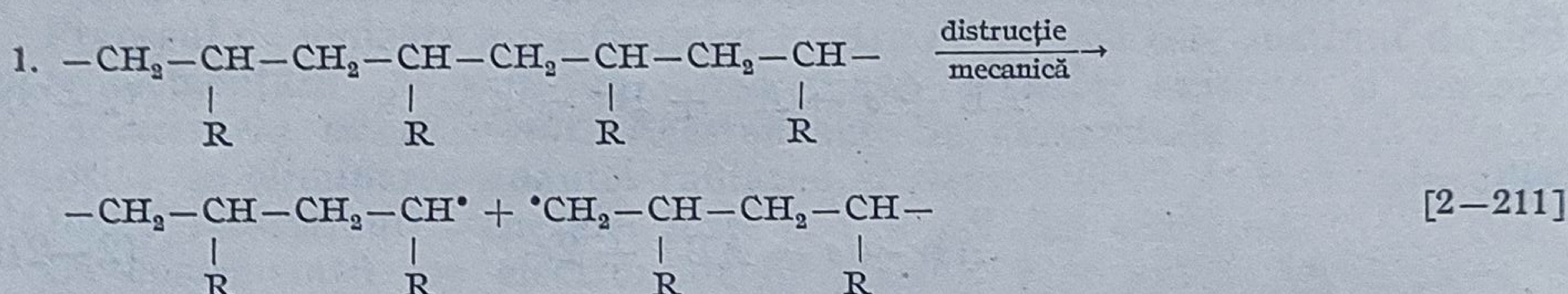
Utilizînd ca sursă de iniţiere plasma rece a fost posibilă sinteza a numeroşi polimeri. Chiar primele încercări de lucru, utilizînd această metodică au semnalat formarea unor compuşi macromoleculari. Astfel în 1874 P. de Wile şi P. A. Thenard au obţinut din acetilenă un produs solid, casant amorf, insolubil în solvenţii cunoscuţi. Etena în condiţiile descărcărilor electrice de înaltă frecvenţă a condus la un ulei cu masa moleculară 400—500, la un produs semisolid, acetilenă, hidrocarburi saturate şi hidrogen.

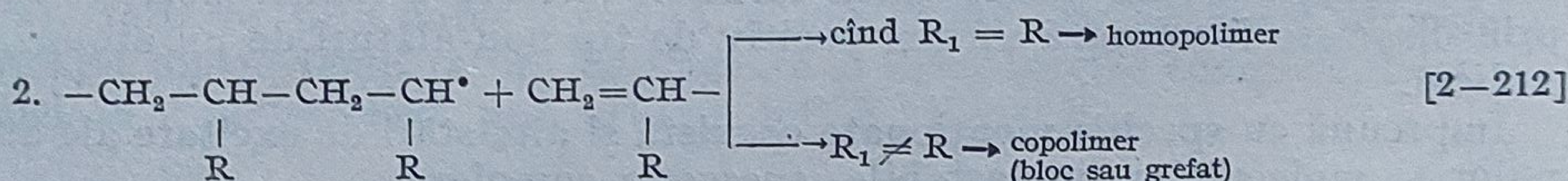
Studiile privind exclusiv reacţiile de polimerizare sînt dintre cele mai recente, urmărind în principal: polimerizarea monomerilor vinilici [195—210], polimerizarea unor cicluri nepolimerizabile prin metode obişnuite [211—216], obţinerea polimerilor semiconductori [217—221], în sfîrşit încercări de sinteză a precursorilor materiei vii [222—232].

Problemele actuale ale polimerizării în plasmă sînt elucidarea cineticii şi mecanismului de reacţie, găsirea condiţiilor de polimerizare a cît mai numeroşi *compuşi afuncţionali*, sinteza unor polimeri cu proprietăţi dielectrice, semiconductoare, cu rezistenţă termică, chimică etc.

2.5.4.5. Polimerizarea mecanochimică

O altă energie utilizată în iniţierea proceselor de polimerizare radicalică este cea mecanică. Iniţiatorii radicalici, rezultă de obicei în acest caz prin *distrucţia homolitică* a compuşilor macromoleculari, *fragmentele de distrucţie* iniţiind polimerizarea monomerilor aflaţi în mediul de reacţie. Atunci cînd monomerul este acelaşi cu cel care a furnizat unităţile structurale ale polimerului supus distrucţiei, prin *sinteza mecanochimică* rezultă un homopolimer, în caz contrar un copolimer (bloc sau grefat) :



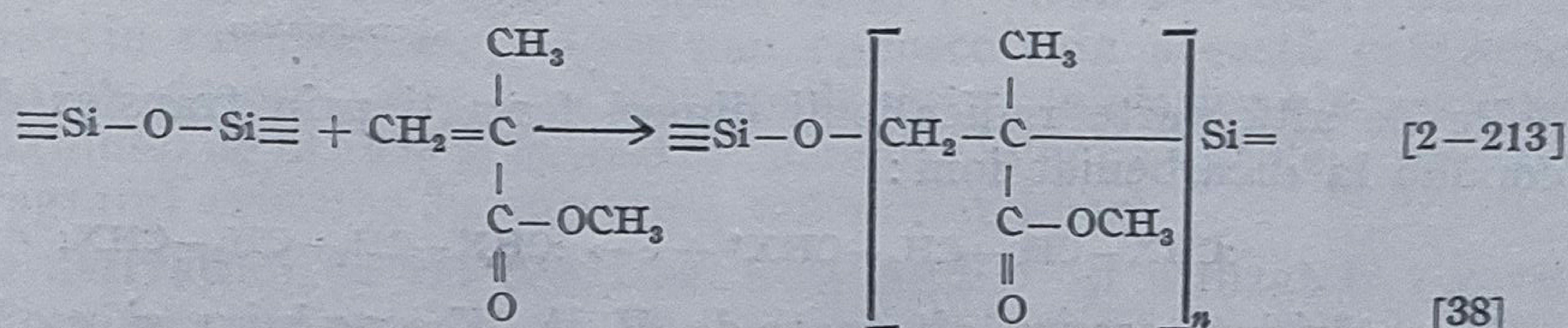


Printre solicitările mecanice care asigură cracarea catenelor macromoleculare pot fi citate cele de măcinare vibratorie, masticare la rece, prelucrări în ciclul criolitic îngheţ-dezgheţ, ultrasonare, forfecare în capilare sau orificii cu dimensiuni mici, agitare rapidă, etc. [233].

Radicalii formaţi pe cale mecanochimică se caracterizează, ca şi cei obţinuţi prin metodele de activare clasice (acţiuni termice, fotolitice, chimice, etc.) prin energia determinată de apariţia electronului neîmperecheat, la locul scindării, însă prezintă şi unele caracteristici cu totul specifice metodei de activare care i-a furnizat. Astfel, în timp ce radicalii obţinuţi prin metode clasice ating dimensiuni mici, chiar de ordinul atomilor, radicalii mecanochimici nu şi le pot reduce sub cele ale fragmentelor de distrucţie de masă moleculară minimă, determinată de raportul energetic al forţelor intermoleculare şi legăturilor chimice pentru fiecare caz concret studiat, rămînînd în limite caracteristice compuşilor macromoleculari. Drept consecinţă ei mai manifestă încă o caracteristică — mobilitate redusă în mediul de reacţie, ce condiţionează posibilităţile lor ulterioare de transformare.

Nu este obligatoriu însă ca iniţiatorii mecanochimici să fie reprezentaţi exclusiv de fragmentele de distrucţie ale unor compuşi macromoleculari.

Există date în literatura de specialitate, care atestă că substanțe micromoleculare aflate în stare condensată (cristalină) sînt capabile să preia energia mecanică și să se activeze. Astfel molecule anorganice în stare cristalină de natura sării de bucătărie, fierului, nichelului, magneziului, oxidului de zinc, de titan, etc., prelucrate prin măcinare vibratorie suferă deranjamente în rețeaua cristalină, care au drept consecință apariția unor centre active capabile să inițieze polimerizarea monomerilor vinilici [234—240]. Analiza produselor de reacție rezultate a demonstrat capacitatea substanțelor anorganice de a iniția polimerizarea monomerilor prezenți, precum și capacitatea polimerului format de a se grefa la suprafețele active, proaspăt descoperite în procesul de dispersare mecanică :



[2—213]

[38]

În tabela 74 sînt cuprinse cîteva date ilustrînd capacitatea de inițiere a polimerizării unor monomeri aparținînd unor metale prelucrate prin măcinare vibratorie.

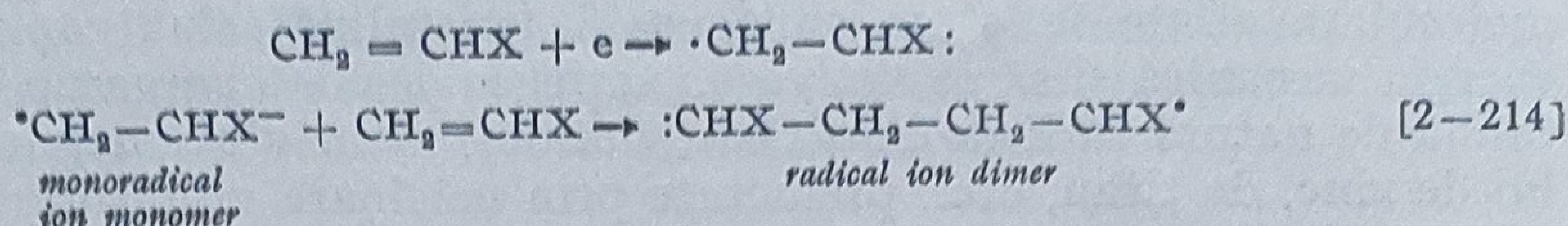
Tabela 74

Inițierea polimerizării metacrilatului de metil sub acțiunea metalelor activate mecanic [233]

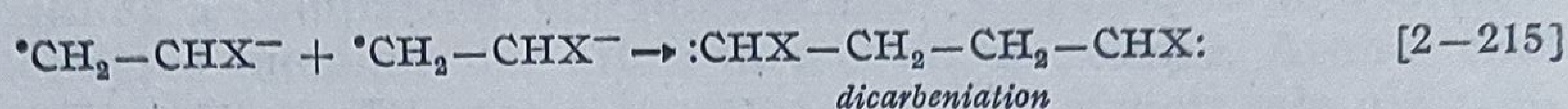
Metalul	Ca	Mg	Al	Fe	Cr	Bi	Sn
Durata de măcinare minute	15—20	30	180	180	180	18	180
Randamentul în PMMA %	75	75	64	8	8	5	1

Procesele de reacție, inițiate la suprafețele anorganice, trebuie puse în legătură cu deplasările electronice produse în masa anorganică sub impulsul energiei mecanice. Se știe că numeroase metale, nemetale și săruri, sau oxizi anorganici prezintă după prelucrarea mecanică fenomenul de triboluminiscență și emisie electronică, intensitatea acestora fiind determinată de natura tratamentului mecanic și gradul de solicitare precum și de starea fizică a suprafeței anorganice, îndeosebi de numărul de defecte conținute în structura sa. S-a dovedit că activitatea în procesele de polimerizare specifică metalelor este în directă corelație cu locul pe care-l ocupă în sistemul periodic al elementelor, înregistrîndu-se o creștere a intensității emisiei electronice în ordinea : fier, plumb, beriliu, aluminiu, calciu, stronțiu, sodiu, o activitate redusă caracterizînd nichelul, cuprul, argintul, zincul, platina, aurul [241—246].

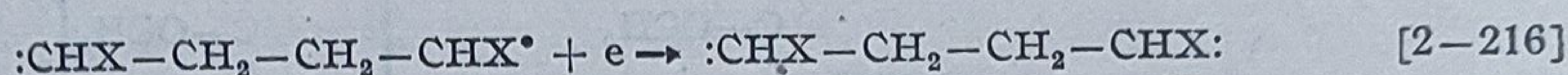
Mecanismul iniţierii polimerizării poate fi formulat astfel:



Prin intermediul radicaliondimerului format, procesul de polimerizare poate decurge în funcţie de caracterul monomerului, printr-un mecanism ionic sau radicalic. Utilizarea unui electronodonor puternic nu favorizează adiţia unei molecule monomere la particulele monoradical ionice de concentraţie crescută, ci apariţia *dicarbeniationilor*:

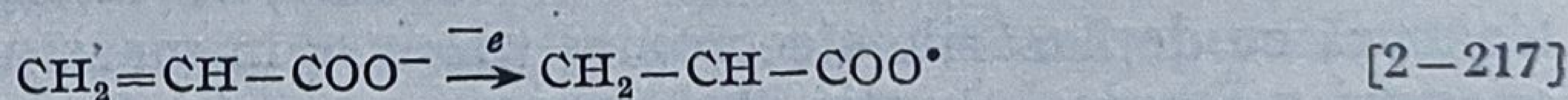


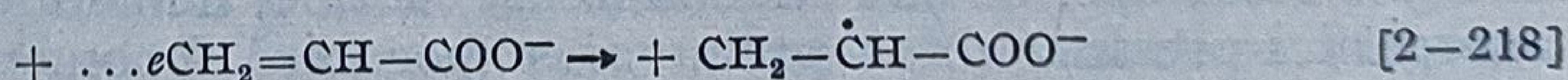
Pe de altă parte radicalionii dimeri formaţi prin transfer de electroni conduc la dicarbeniat ioni:



Cercetări interesante, efectuate de V. A. Karghin şi colab. arată că prin dispersarea vibratorie a sărurilor monomere cristaline (acrilat de sodiu) în prezenţa unor mici cantităţi de solvent, are loc iniţierea procesului de polimerizare [246].

Acest efect se explică de asemenea prin defecte create în reţeaua cristalină a monomerului care apar în procesul de măcinare vibratorie. Mecanismul de reacţie constă în esenţă în apariţia centrilor activi, cu caracter ionic, în reţeaua cristalină, urmare a dispersării mecanice. Probabil, numărul centrilor anionici şi cationici este egal, dar la un moment dat, intermediar, este posibil ca în unele domenii microcristaline ei să fie doar parţial compensaţi. În acest caz, nodul reţelei din care lipseşte ionul negativ devine centru de atracţie pentru electronii vecini, jucînd rol de acceptor. În cazul concret, studiat, al acrilatului de sodiu, valenţa electronică formată va atrage cu cea mai mare probabilitate un electron al grupei COO^-, aflat la o distanţă minimă, ceea ce are ca efect apariţia unui radical, capabil să iniţieze polimerizarea, după părerea autorilor, mai ales pe calea transferului electronului delocalizat, unei molecule vecine, formînd un anion radical:





Anionradicalul va iniţia ulterior o reacţie în lanţ.

Este de subliniat, că actul iniţierii mecanochimice este strîns legat de natura ionică a reţelelor cristaline ale monomerului. Tratarea în aceleaşi condiţii a acrilamidei sau metacrilamidei nu produce iniţierea polimerizării. De asemenea, un rol important legat de latura cinetică a procesului se atribuie prezenţei solvenţilor, ale căror molecule adsorbindu-se la suprafeţele mereu reînnoite prin dispersarea cristalilor monomeri, cresc mobilitatea moleculelor lor în stratul limită, favorizînd astfel creşterea catenelor macromo-

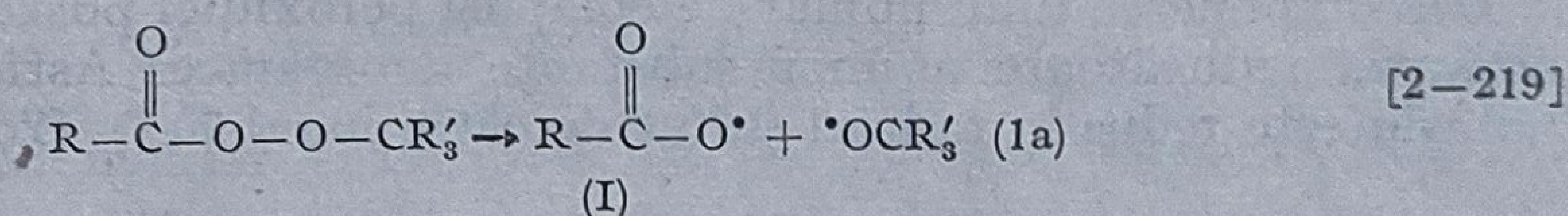
leculare. S-a dovedit chiar existența unui raport optim monomer-solvent, pentru care gradul de conversie și masa moleculară a polimerului obținut este maximă.

2.5.4.6. Polimerizarea inițiată de radicali obținuți prin descompunerea unor substanțe chimice

O gamă întreagă de radicali inițiatori, utilizați pe scară largă în polimerizarea vinilică, rezultă prin modificarea diferitelor sisteme chimice. Cea mai simplă cale și de mult cunoscută este aceea a descompunerii combinațiilor conținînd legături labile care sub acțiuni slabe — termice sau fotolitice, se descompun în radicali liberi. Cele mai cunoscute în această categorie sînt combinațiile peroxidice și azo. Exemplele devenite clasice ale descompunerii peroxidului de benzoil și bisazoizobutironitrilului au fost deja prezentate în paragraful referitor la obținerea radicalilor liberi.

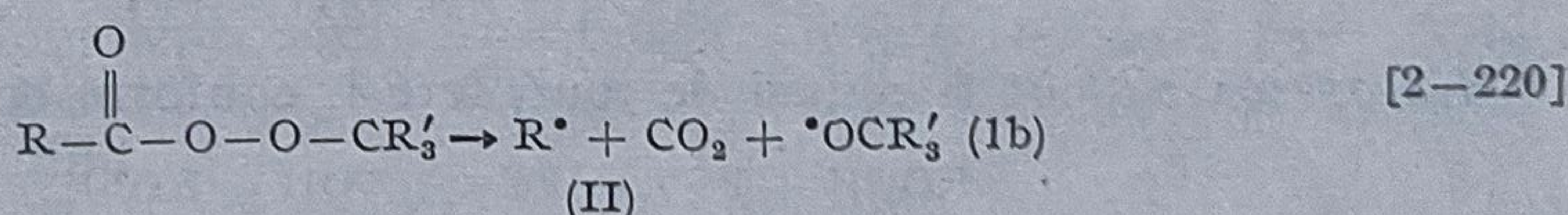
Din clasa derivaților de tip peroxidic s-au studiat și utilizat în scopul polimerizării numeroase combinații. De menționat însă că energia de activare a descompunerii termice depășește 30 Kcal/mol ceea ce a determinat înlocuirea acestui mod de formare a radicalilor cu *fotodisocierea* sau găsirea unor sisteme, necesitînd cantități de energie mult mai reduse.

Dacă spre exemplu peroxidul de diterțiar butil este utilizabil doar la temperaturi de peste 100°, cel de benzoil în domeniul 60—80°C, peroxiesterii la aproximativ 60°C și doar uneori la temperatura camerei, combinațiile azo aproximativ în aceleași limite, sistemele redox coboară mult energia de activare. Literatura de specialitate, conține multe date privind descompunerea combinațiilor labile menționate, sub acțiuni termice dintre care unele de dată recentă [248—252]. S-a arătat astfel mecanismul descompunerii terțiarbutil peresterilor:



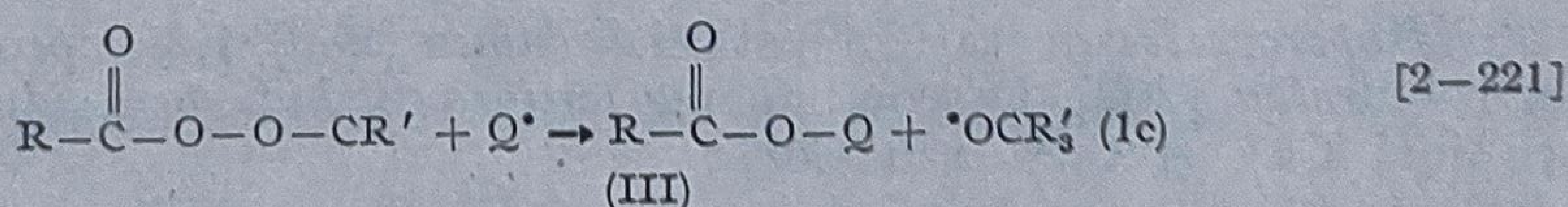
$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-O-CR'_3 \rightarrow R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O^{\bullet} + {}^{\bullet}OCR'_3 \quad (1a) \qquad [2-219]$$

(I)



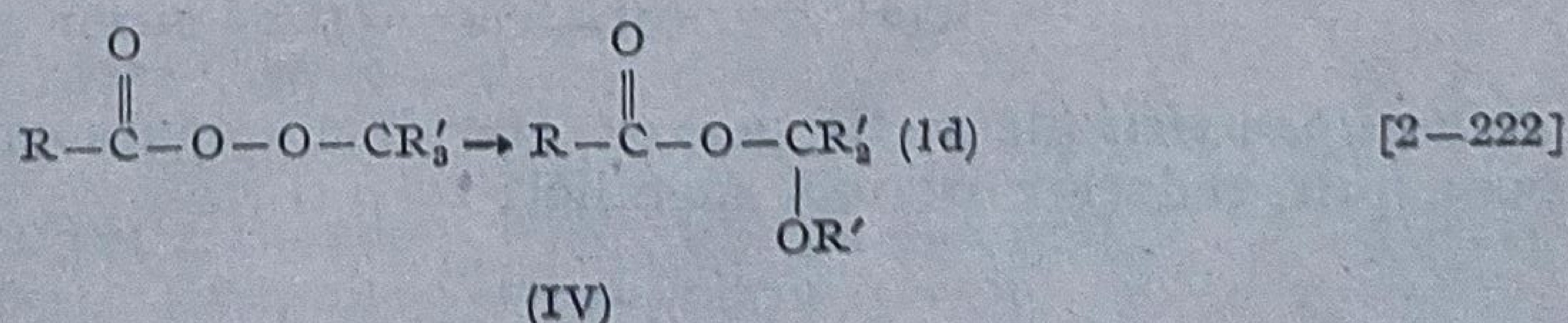
$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-O-CR'_3 \rightarrow R^{\bullet} + CO_2 + {}^{\bullet}OCR'_3 \quad (1b) \qquad [2-220]$$

(II)



$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-O-CR' + Q^{\bullet} \rightarrow R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-Q + {}^{\bullet}OCR'_3 \quad (1c) \qquad [2-221]$$

(III)



$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-O-CR'_3 \rightarrow R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{\displaystyle OR'}{|}}{CR'_2} \quad (1d) \qquad [2-222]$$

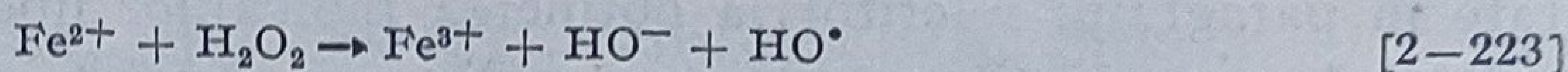
(IV)

Din această schemă se constată că scindarea are loc simultan la legăturile —O—O— (I) şi —C—C— (II), iar în condiţiile ciocnirii cu un radical Q· drumul descompunerii este (III).

2.5.4.7. Iniţiatori redox

Literatura de patente asupra polimerizării conţine numeroase referiri la utilizarea iniţiatorilor redox, de cele mai multe ori sub formă de reţete complexe implicînd adausuri ce afectează mersul polimerizării sau proprietăţile polimerilor, de pildă culoarea. Din cauza complexităţii acestor reţete mecanismul detaliat al reacţiilor este deseori necunoscut de aceea lucrarea de faţă se limitează la tipurile de bază ale iniţiatorilor redox.

Sisteme redox din compuşi peroxidici: cel mai cunoscut iniţiator este sistemul $Fe^{2+}—H_2O_2$, bazat pe următoarele reacţii:



$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO^\bullet \qquad [2-223]$$

sau



$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow FeOH^{2+} + HO^\bullet \qquad [2-224]$$

Radicalul ·OH este specia iniţiatoare [255] care însă în absenţa monomerului poate fi redus de către Fe^{2+} la ^-OH sau intră într-o reacţie înlănţuită cu apa oxigenată [253]. Asemănător pot fi oxidaţi şi alţi ioni metalici, spre exemplu Ti^{3+} [256]. Dacă mediul este metanolul radicalul iniţiator poate fi $HO\dot{C}H_2$ [257]. Iniţierea decurge după schema:



$$H_2O_2 \rightleftarrows H^+ + {}^-O_2H \qquad [2-225]$$



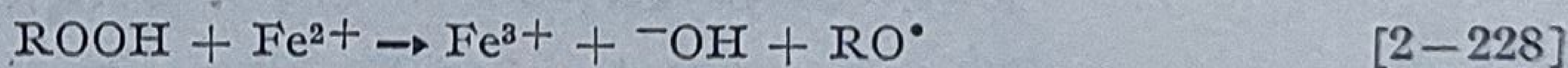
$$Fe^{3+} + HO_2^- \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^\bullet \qquad [2-226]$$

Descompunerea unui număr de compuşi peroxidici poate fi indusă şi prin acţiunea reducătoare a unor substanţe anorganice. Astfel persulfatul de potasiu este redus la radical sulfat de către ionul Fe^{2+} [258—260]:



$$Fe^{2+} + S_2O_8^{2-} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-} + SO_4^{\bullet} \qquad [2-227]$$

Hidroperoxizii pot fi reduşi de ionii feroşi, conform ecuaţiei:



$$ROOH + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + {}^-OH + RO^\bullet \qquad [2-228]$$

Hidroperoxizii cercetaţi au fost cel *de cumen* [260], 1,4-*izopropilcumen* [261] şi 1,4-*mentan* [262]. Descompunerea *terţiarbutil hidroperoxidului* s-a studiat cu ioni Cu^+ şi Cu^{2+} sau Co^{3+}:



$$Co^{3+} + ROOH \rightarrow Co^{2+} + H^+ + ROO^\bullet \qquad [2-229]$$

Diacilperoxizii (de acetil, benzoil) sînt de asemenea capabili să se descompună prin reducere cu ioni metalici:

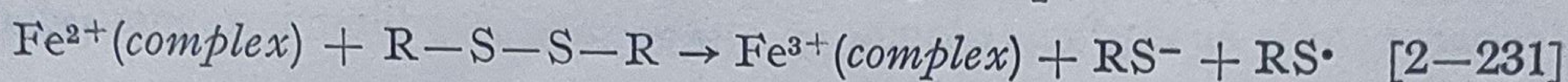


$$Fe^{2+} + (RCOO)_2 \rightarrow Fe^{3+} + RCOO^- + RCOO^\bullet \qquad [2-230]$$

Dihidroperoxizii s-au folosit la prepararea copolimerilor bloc şi grefaţi, iniţiind polimerizarea unui monomer prin descompunerea termică, iar a celui de al doilea pe seama legăturilor peroxi rămase.

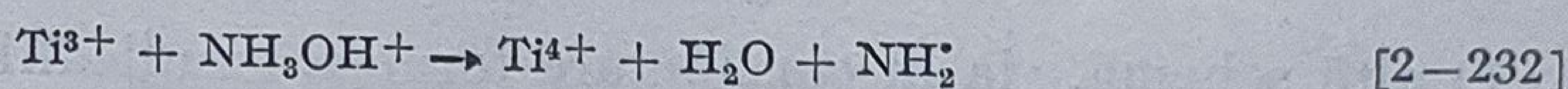
Radicali iniţiatori rezultă şi prin descompunerea oxidoreducătoare a sistemelor conţinînd componente analoage peroxizilor.

I. M. Kolthoff şi colab. [262] au sugerat că formarea radicalilor în *sisteme disulfurice — citrat feros*, decurge după schema:



$$Fe^{2+}(complex) + R{-}S{-}S{-}R \rightarrow Fe^{3+}(complex) + RS^{-} + RS^{\bullet} \quad [2-231]$$

S-a arătat de asemenea că ionii metalici puternic reducători, ca Ti^{3+} produc radicali $NH_2^{\bullet}$ din hidroxilamină în soluţie acidă [264]:



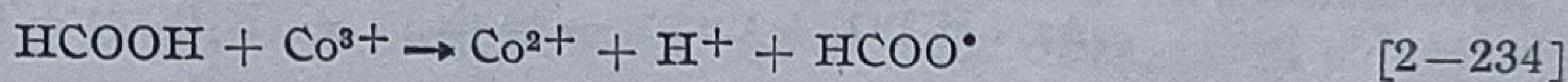
$$Ti^{3+} + NH_3OH^{+} \rightarrow Ti^{4+} + H_2O + NH_2^{\bullet} \quad [2-232]$$

Radicali iniţiatori rezultă la descompunerea termică a apei în prezenţa ionilor metalici puternic oxidanţi:



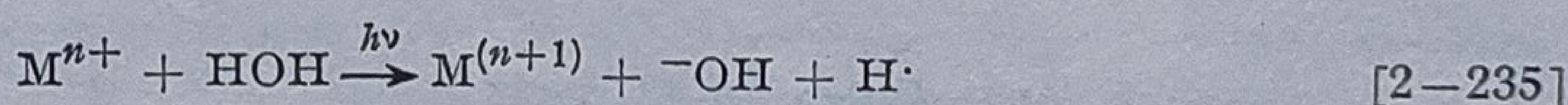
$$Co^{3+} + {}^{-}OH \rightarrow Co^{2+} + HO^{\bullet} \quad [2-233]$$

şi alte substanţe pot fi oxidate analog:

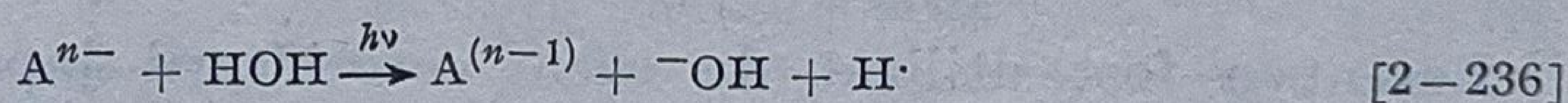


$$HCOOH + Co^{3+} \rightarrow Co^{2+} + H^{+} + HCOO^{\bullet} \quad [2-234]$$

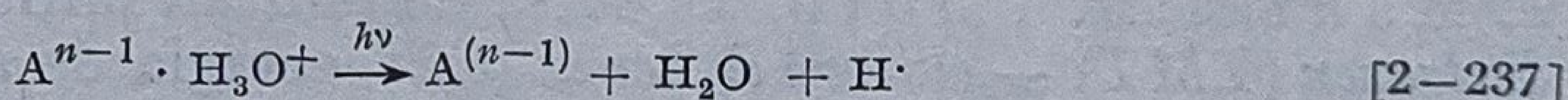
Domeniul în care ionii metalici sînt capabili să producă descompunerea apei este limitat, dar poate fi extins prin *fotoactivare*. I. S. Dainton şi A. Gl. James au studiat descompunerea apei cu cationi şi anioni hidrataţi (M^{n+}), respectiv (A^{n-}) [264]. Reacţiile ce se produc sînt:



$$M^{n+} + HOH \xrightarrow{h\nu} M^{(n+1)} + {}^{-}OH + H^{\cdot} \quad [2-235]$$



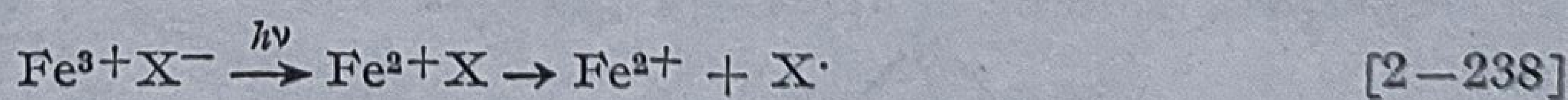
$$A^{n-} + HOH \xrightarrow{h\nu} A^{(n-1)} + {}^{-}OH + H^{\cdot} \quad [2-236]$$



$$A^{n-1} \cdot H_3O^{+} \xrightarrow{h\nu} A^{(n-1)} + H_2O + H^{\cdot} \quad [2-237]$$

În prezenţa monomerilor vinilici radicalii de hidrogen iniţiază polimerizarea.

Alte perechi de ioni reprezentînd iniţiatori fotosensibili sînt: $Fe^{3+}\ {}^{-}OH$, $Fe^{3+}\ Cl^{-}$, $Fe^{3+}\ F^{-}$, $Fe^{3+}\ C_2O^{4-}$, Fe^{3+} H citric^{2-}, $Pb^{2+}\ Cl^{-}$, $Ce^{4+}\ OH^{-}$, mecanismul de iniţiere fiind:



$$Fe^{3+}X^{-} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+}X \rightarrow Fe^{2+} + X^{\cdot} \quad [2-238]$$

Alte sisteme generatoare de radicali, pe acelaşi principiu sînt:

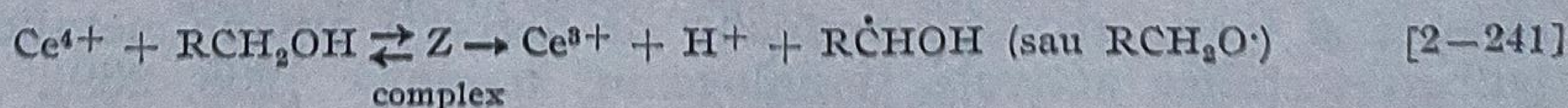


$$Fe^{2+} + X_2 \rightarrow Fe^{3+} + X^{-} + X^{\cdot} \quad [2-239]$$



$$Fe^{2+} + HOBr \rightarrow Fe^{3+} + {}^{-}OH + \dot{B}r \quad [2-240]$$

sau



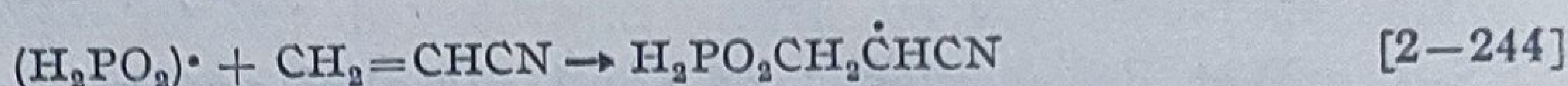
$$Ce^{4+} + RCH_2OH \rightleftarrows \underset{complex}{Z} \rightarrow Ce^{3+} + H^{+} + R\dot{C}HOH \ (\text{sau } RCH_2O^{\cdot}) \quad [2-241]$$

Procesele redox descrise conţin specii anorganice solubile în apă fiind utilizabile la iniţierea polimerizării în soluţii sau emulsii apoase.

Recent, bazat pe acelaşi principiu s-au pus deja la punct alte numeroase sisteme oxido-reducătoare. Astfel, descompunerea sărurilor de diazoniu în mediu de acid hipofosforos realizată de H. W a r s o n [265]:





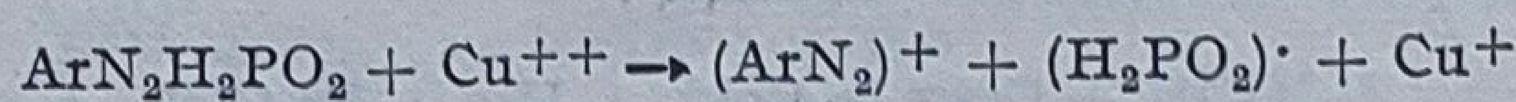




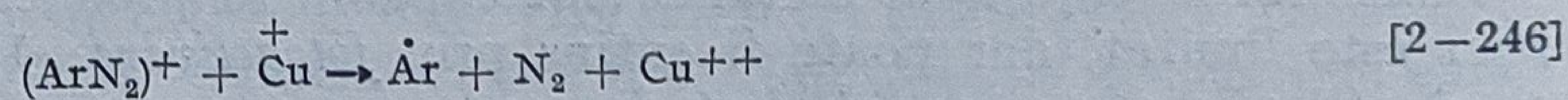
O altă schemă, ia în considerare formarea radicalilor aril conform reacţiilor:



lucrînd în mediu de hipofosfit neutru de diazoniu. Introducînd în sistemul de lucru şi ioni cuprici, radicalii se formează conform schemei:



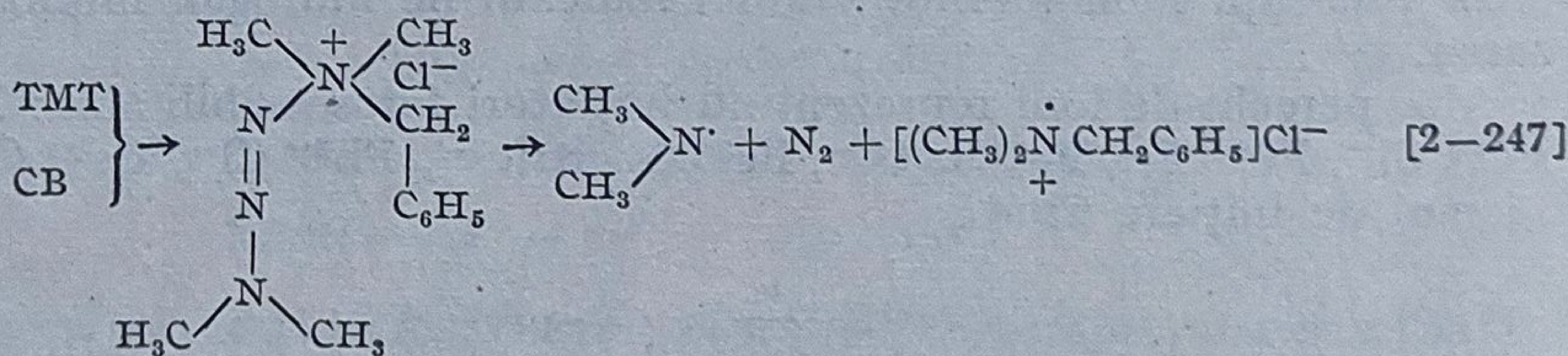






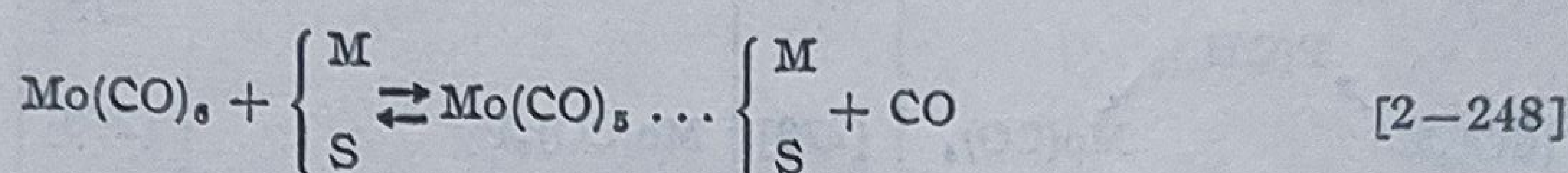


Recent a fost utilizat de către cercetătorii japonezi T. N a k a y a, Y. M a k i şi M. I m o t o, ca sursă de radicali iniţiatori, sistemul *tetrametiltetrazen* (*TMT*) — *clorură de benzil* (*CB*), energia de activare necesară fiind destul de redusă 11,4 Kcal/mol [266]:



O altă cale de iniţiere a polimerizării vinilice, bazată pe utilizarea transferului electronic dintre două substanţe chimice este cea care porneşte de la metale aflate în stare zerovalentă. În ultimii ani, s-au studiat numeroase asemenea sisteme, constînd dintr-un metal în stare zerovalentă şi diferiţi liganzi de natura CO, fenilizonitril, trifenilfosfină, triaril şi trialchilfosfiţi, piridină şi foarte recent amestecuri de derivaţi organo-metalici, sau chiar pulberi metalice activate şi halogenuri organice [268, 269].

Procesul de formare al radicalilor în aceste sisteme reprezintă în esență un transfer de electroni de la metal către cea de a doua componentă, primul trecînd astfel la o stare superioară de oxidare, iar cea de a doua transformîndu-se într-un radical. De obicei aceste transformări nu se produc direct, ci metalul suferă o reacție intermediară, trecînd într-o formă mai reactivă. Acest stadiu se realizează fie prin înlocuirea unui ligand cu o altă moleculă potrivită (monomer) (reacție SN2), fie prin simplă disociere (SN1). Carbonilii de mangan și molibden, pot urma spre exemplu aceste două căi de reacție:



$$Mo(CO)_6 + \left\{\begin{matrix} M \\ S \end{matrix}\right. \rightleftarrows Mo(CO)_5 \ldots \left\{\begin{matrix} M \\ S \end{matrix}\right. + CO \qquad [2-248]$$



$$Mn_2(CO)_{10} \rightarrow Mn_2(CO)_9 + CO$$

M, S, reprezintă monomerul, respectiv solventul. Este posibil ca și disocierea legăturilor Mn—Mn să contribuie la realizarea procesului, în cazul carbonililor de mangan [270].

Viteza de inițiere produsă de către derivații care suferă transformarea [2—248] depinde de natura monomerului de unde rezultă caracterul selectiv al acestui tip de proces (Tabela 75).

Tabela 75

Selectivitatea în inițiere [271]

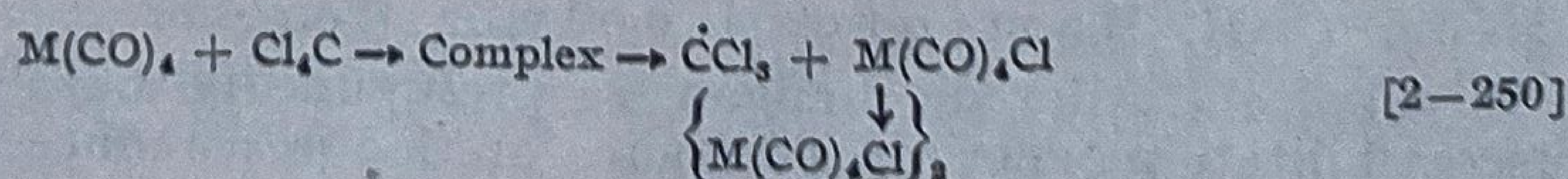
Monomerul	Valorile activităților de inițiere (Viteza de inițiere) [carbonil] la 80°C, s^{-1}	
	$Mn_2(CO)_{10}$	$Mo(CO)_6$
Stiren	$5{,}2 \cdot 10^{-6}$	$22{,}5 \cdot 10^{-6}$
Metacrilat de metil	$3{,}7 \cdot 10^{-6}$	$94{,}6 \cdot 10^{-6}$

Aceste sisteme privesc atît inițierea termică (cîteva reacții primare fiind trecute în tabela 76), cît și cea fotochimică, conform schemei propusă de C. H. Bamford [267]:



$$M_2(CO)_{10} + h\nu \rightarrow M(CO)_4 + M(CO)_6 \qquad [2-249]$$

S-a presupus că $M(CO)_4$ produce o inițiere rapidă, de forma:



$$M(CO)_4 + Cl_4C \rightarrow Complex \rightarrow \dot{C}Cl_3 + M(CO)_4Cl \downarrow \{M(CO)_4Cl\}_2 \qquad [2-250]$$

Tabela 76

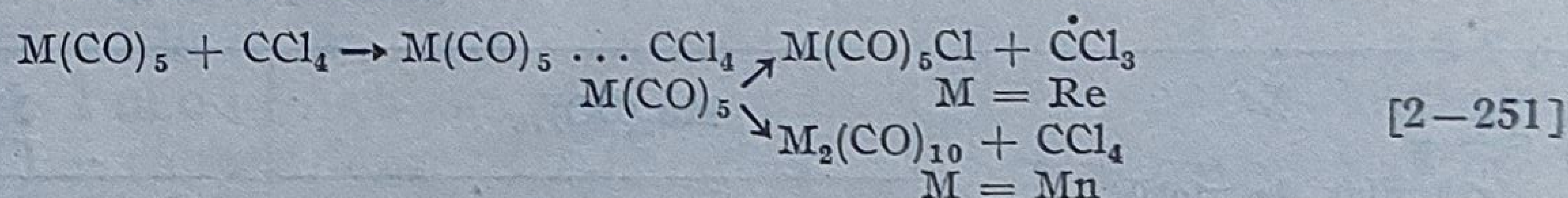
Reacţii primare în iniţierea termică cu carbonili metalici

SN_1	Trimiterea bibl.	SN_2	Trimiterea bibl.	Necunoscută	Trimiterea bibl.
$Mn_2(CO)_{10}$	[271]	$Mo(CO)_6$	[274, 275]	$Co_4(CO)_{12}$	[279]
$(CO)_4Mo$ ⟨$P(CH_3)_2$, $P(CH_3)_2$⟩ $Mo(CO)_4$	[273]	$Mo(CO)_5Py$	[276]	$Co_2(CO)_6-$ $-C_6H_5COOCH_3$	[279]
		$Cr(CNC_6H_5)_6$	[277]	$Co_3(CO)_9-$ $-H(C_6H_5C_2H)$	[279]
		$Mo(CNC_6H_5)_6$	[277]	$Re_2(CO)_{10}$	[280]
$(CO)_5Mo-P(C_2H_5)_2-P(C_2H_5)_2 \rightarrow Mo(CO)_5$	[273]	$W(CNC_6H_5)_6$	[277]	$Re_2(CO)_8-$ $-(PC_6H_5)_3)_2$	[280]
		$Ni(CO)_4(?)$	[278]	$Re_2(CO)_3-$ $-[P(C_6H_5)_3]_2$	[280]
		$Ni(CO)_2[P(C_6H_5)_3]_2$	[281]	$C_6H_5Mn(CO)_3$	[280]
		$\{Ni\ P(OC_6H_5)_3\}_4$	[282]		
		$Pt[P(C_6H_5)_3]_4$	[283]		

în timp ce pentru $M(CO)_6$ s-au considerat reacţiile:



$$M(CO)_6 \rightleftarrows M(CO)_5 + CO$$



$$M(CO)_5 + CCl_4 \rightarrow M(CO)_5 \ldots CCl_4 \xrightarrow{M(CO)_5} \begin{cases} M(CO)_5Cl + \dot{C}Cl_3 & M = Re \\ M_2(CO)_{10} + CCl_4 & M = Mn \end{cases} \qquad [2-251]$$



$$\text{Complex} + Mn(CO)_4 \rightarrow \text{produse inactive}$$

Activitatea iniţiatoare a acestor sisteme depinde şi de natura halogenurii utilizate şi ea creşte în ordinea [272]:

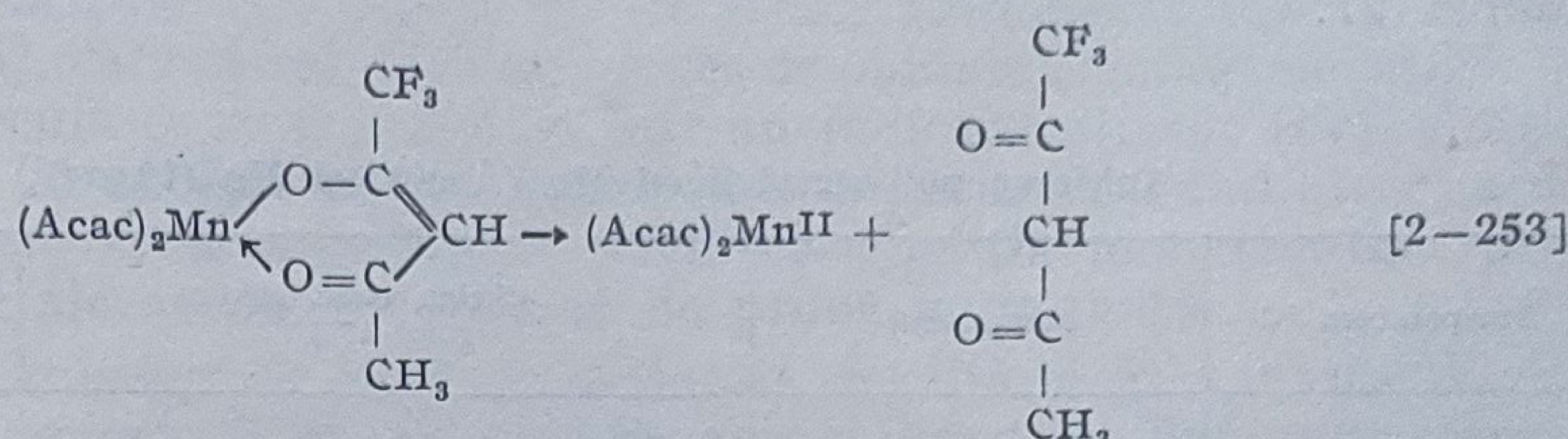


$$CH_2Cl_2 < CHCl_3 < CCl_4;\ CHCl_3 < CHBr_3 \simeq CHI_3 \qquad [2-252]$$

În anul 1962 E. M. Arnett şi M. A. Mendelsohn [283] au dovedit capacitatea unor chelaţi metalici de a iniţia polimerizarea. Ideea a fost continuată şi dezvoltată ulterior de către E. G. Kasting şi colab. [284] şi C. H. Bamford şi colab. [285].

În cazul chelaţilor de mangan, se presupune pe baza măsurătorilor de susceptibilitate magnetică că iniţierea are loc prin reducerea $Mn^{III} \rightarrow Mn^{II}$.

În esență este vorba de scindarea sub formă de radical, a unui ligand [286]:



Interesul manifestat pentru găsirea condițiilor de polimerizare a diferiților monomeri cu ajutorul chelaților metalici este determinat mai ales de capacitatea acestora de a asigura polimerizarea radicalică în mod selectiv.

Caracterul radicalic al polimerizării condus în prezența acestui tip de inițiator a fost dovedit prin calculul vitezei de polimerizare. Lucrînd cu metacrilat de metil și acetilacetonat de mangan, la 80 °C se găsește o expresie a vitezei de polimerizare ce atestă dependența acesteia de rădăcina pătrată a concentrației chelatului:

$$v = 1{,}05 \times 10^{-2}[\mathrm{Mn(Acac)_3}]^{1/2}\mathrm{mol.l^{-1}.s^{-1}} \quad [2-254]$$

Prezența rădăcinii pătrate din concentrația inițiatorului sugerează un mecanism radicalic. Dacă transferul de lanț și întîrzierea lipsesc, iar întreruperea decurge predominant prin disproporționare, se poate aplica ecuația obișnuită:

$$G\bar{P}n \frac{\mathrm{d}[\mathrm{M}]}{\mathrm{d}t} = \frac{k_2^2[\mathrm{M}]^2}{k_3} \quad [2-255]$$

în care:

$G\bar{P}n$ — gradul de polimerizare mediu numeric;
[M] — concentrația monomerului
k_2, k_3 — constantele vitezei de creștere și întrerupere.

Relația [2—255], dă pentru cazul concret studiat $k_2 \cdot k_3^{-1/2} = 0{,}17$ mol$^{-1/2}$ l$^{1/2}$ s$^{-1/2}$, valoare apropiată de cea obținută normal la polimerizarea radicalică, la 80 °C a acestui monomer. Viteza de inițiere, corespunzătoare poate fi calculată cu ecuația:

$$v_1 = 5{,}1 \times 10^{-5}[\mathrm{Mn(Acac)_3}]\mathrm{mol.l^{-1}.s^{-1}} \quad [2-256]$$

iar energia de activare și factorul de frecvență au următoarele valori:

$$E = 26{,}2\ \mathrm{Kcal/mol};\ A = 8{,}2.10^{-11}\,\mathrm{s^{-1}} \quad [2-257]$$

Ideea polimerizării radicalice cu ajutorul chelaților metalici a fost extinsă și astfel verificată, la numeroși alți chelați și monomeri. S-au utilizat astfel derivați fluorurați ai acetilacetonatului de mangan $\mathrm{Mn(CF_3CO:CHCOCH_3)_3}$

[$Mn(fAcac)_3$] şi diferiţi monomeri — stiren, acetat de vinil, nitril acrilat, semnalîndu-se interesante diferenţe în comportare, precum rezultă din tabela 77.

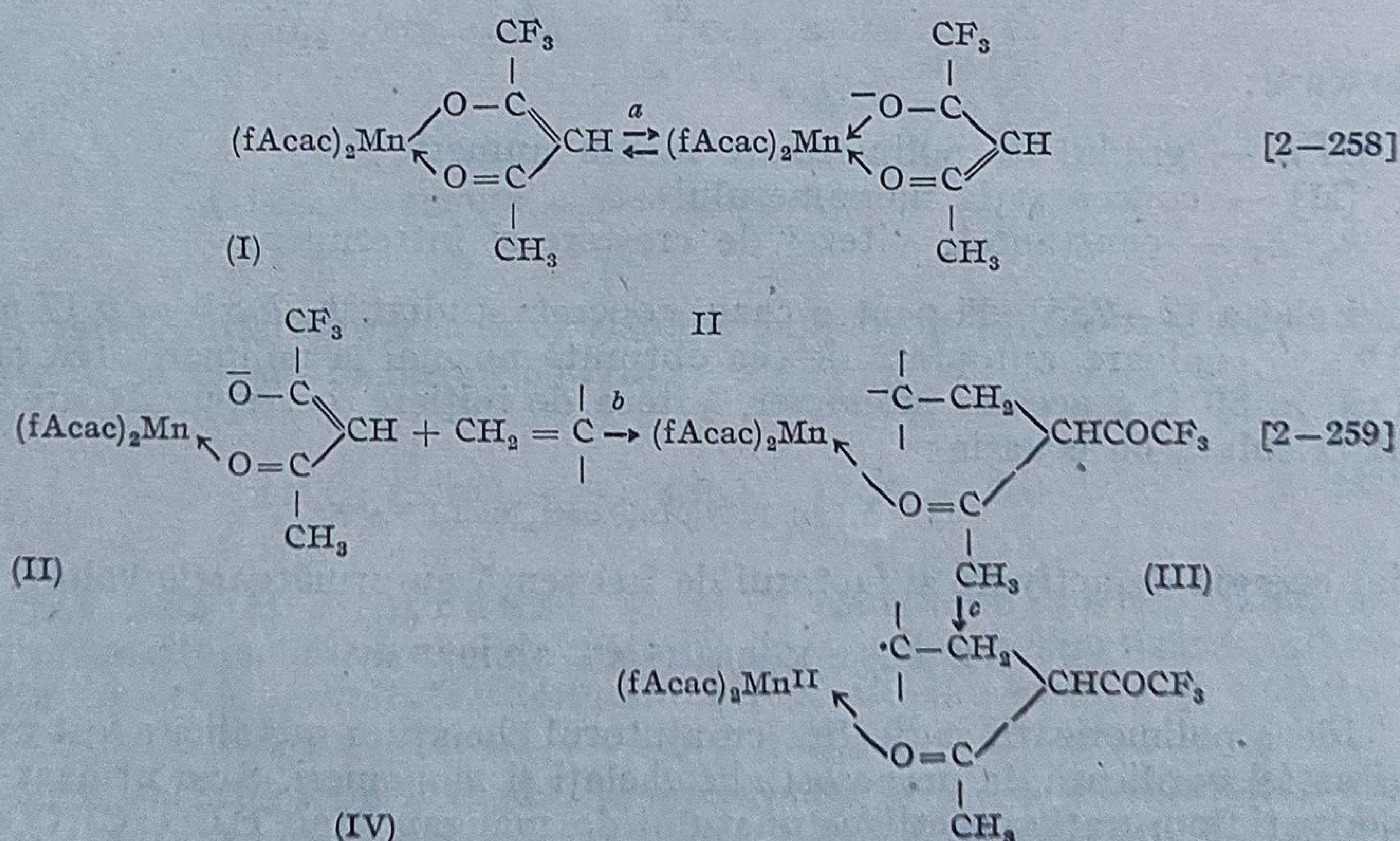
Tabela 77

Iniţierea polimerizării cu Mn (Acac)$_3$ şi Mn (fAcac)$_3$

Temperatura °C	Monomerul	Chelat, conc. 10^4 (mol·l^{-1})		Viteza de polimerizare·10^6 (mol. l^{-1}·s^{-1})
80	Stiren	$Mn(Acac)_3$	2,5	34
		Mn(f*) $Acac)_3$	2,5	1,6
60	Acetat de vinil	$Mn(Acac)_3$	4,0	190
		$Mn(fAcac)_3$	4,0	38
80	Metacrilat de metil	$Mn(Acac)_3$	4,0	210
		$Mn(fAcac)_3$		530
60	Acrilonitril	$Mn(Acac)_3$	5,8	15
		$Mn(fAcac)_3$	5,8	1090

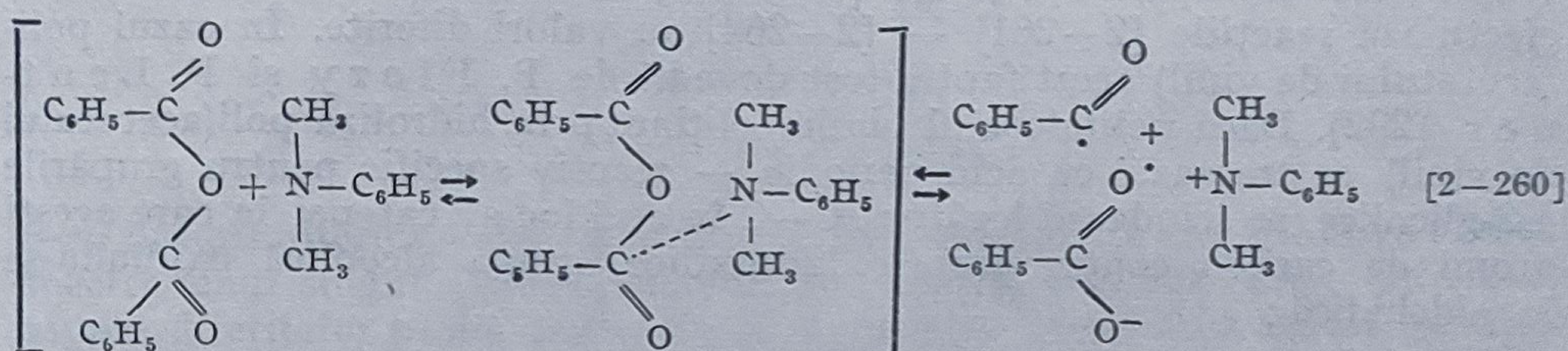
* f) — fluor

În cazul polimerizării metacrilatului de metil s-a găsit că $Mn(fAcac)_3$ — 1,1, 1-trifluoracetilacetonatul de mangan este mai activ de *f* ori faţă de $Mn(Acac)_3$, energiile de activare corespunzătoare fiind de 26,2 Kcal/mol şi 15,2 Kcal/mol. Caracterul selectiv al acestui mod de iniţiere a polimerizării rezultă şi din faptul că $Mn(fAcac)_3$ este total inactiv la polimerizarea acetatului de vinil, dar foarte activ în cazul acrilonitrilului. Această comportare este normală dacă se ia în considerare că iniţierea cunoaşte un prim stadiu puternic polar, mecanismul preconizat fiind următorul:



Stadiul (*a*) exprimă scindarea heterolitică a unei legături Mn—O, favorizată de forţa atrăgătoare de electroni a grupei CF_3. Un monomer dotat cu o puternică capacitate acceptoare de electroni, adiţionează uşor generînd specia activă (II), care suferă apoi un proces de oxidare efectuat de Mn^{III} — prezent în moleculă şi se transformă într-un radical iniţiator (IV). Adiţia anionică de tip (*b*) explică natura selectivă a iniţierii. Probabil atracţia de electroni de către atomul de metal, facilitează adiţia monomerului, proprietăţile polare ale acestuia rămînînd de primă importanţă.

Complecşi cu transfer de sarcină, iniţiatori, rezultă şi prin interacţiunea anhidridelor cu aminele [287]. Cu acid benzoic şi dimetilanilină, mecanismul de complexare şi descompunere a complexului format în particule active, este următorul:

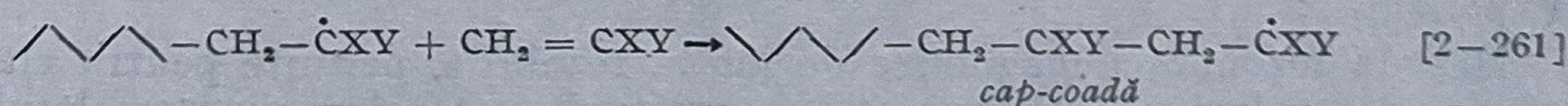


2.5.5. Reacţia de creştere

Creşterea lanţului, cuprinde reacţia elementară de bază a polimerizării radicalice; ea determină în mare măsură viteza de polimerizare, masa moleculară a compuşilor formaţi şi mai ales structura catenelor.

Reacţia de creştere, comparativ cu cea de iniţiere necesită o energie de activare mult mai scăzută, iar viteza corespunzătoare (v_2) este de asemenea în mai mică măsură dependentă de temperatură. Acest fapt prezintă importanţă pentru relaţia temperatură — grad de polimerizare căci acesta din urmă este proporţional cu viteza de creştere şi întrerupere.

Factor dominant, cu influenţă asupra structurii polimerilor este modul de adiţie al monomerilor, pentru care există patru posibilităţi:

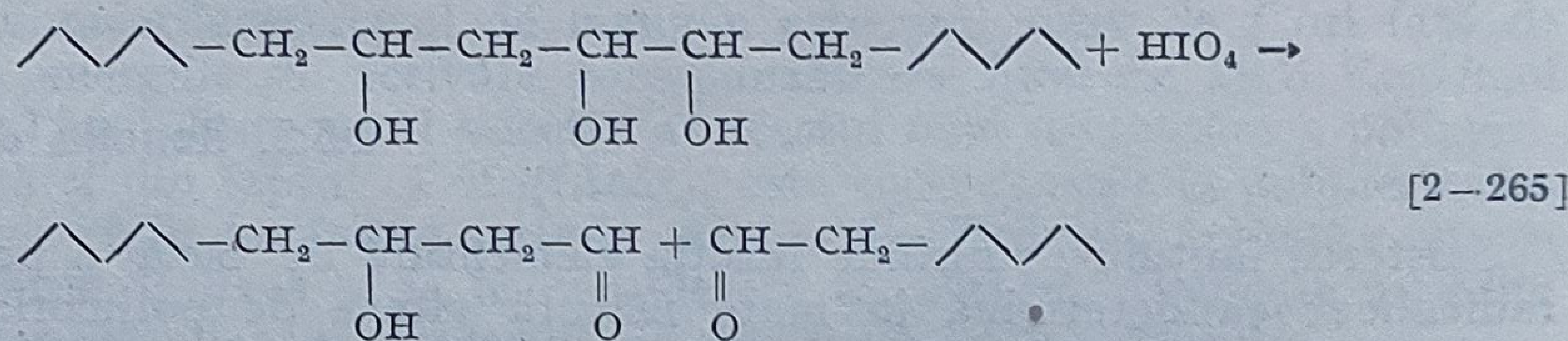








Dacă propagarea are loc exclusiv prin [2—261] şi [2—263] polimerul se caracterizează printr-o structură regulată, numită cap-coadă sau structură tip 1, 3. Reacţiile [2—262] şi [2—264] conduc la reunirea cap-cap şi coadă-coadă a unităţilor structurale, iar participarea combinată a tuturor acestor modalităţi imprimă o structură întîmplătoare lanţului polimer. Literatura de specialitate atestă că polimerizarea radicalică decurge predominant prin adiţia cap-coadă [288—289]. Încă înainte de anul 1935 H. Staudinger şi A. Steinhoffer au arătat că prin distilarea distructivă a polistirenului, rezultă o serie de produse conţinînd grupe fenil, ce alternează cu atomi de carbon, în timp ce combinaţii caracterizate prin grupe fenil ce succed un număr de atomi de carbon, n-au putut fi evidenţiate. Numeroşi polimeri, au fost supuşi unor reacţii chimice în scopul demonstrării existenţei substituienţilor 1,2 şi 1,3 [290, 291]. Rezultă că vitezele cu care se efectuiază reacţiile [2—261] — [2—264] au valori diferite. În cazul poli-(acetatului de vinil) acest fapt a fost dovedit de P. Flory şi F. Leutner [292]. Dacă poli(alcoolul vinilic) obţinut prin hidroliza poli(acetatului de vinil) se tratează cu acid periodic — reactiv specific pentru grupările 1,2-glicolice, se scindează legătura C—C în acel loc al catenei la care aceşti atomi de carbon conţin grupele hidroxilice, grupa alcoolică oxidîndu-se la aldehidică:

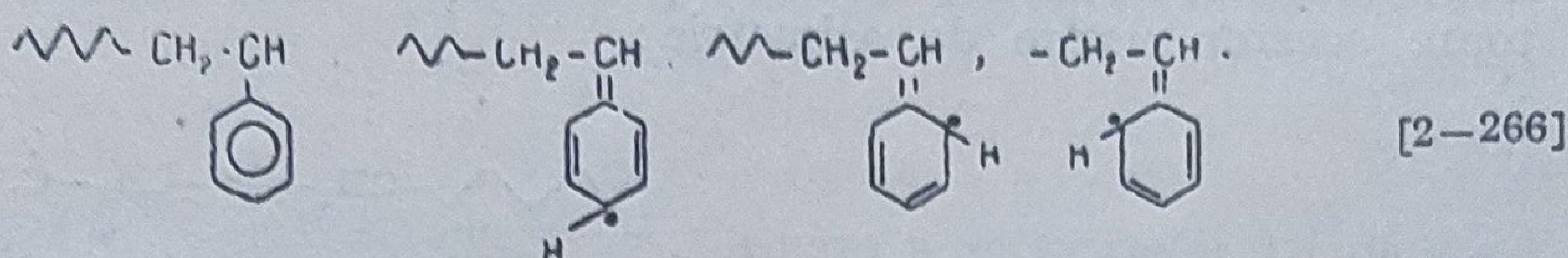


[2—265]

Hidroxilii izolaţi nu se oxidează cu acid periodic. Astfel, scăderea masei moleculare a poli(alcoolului vinilic) după tratarea sa cu acid periodic permite determinarea fracţiunii în structuri ,,cap-coadă'' existente în poli(acetatul de vinil) iniţial, deci a raportului dintre vitezele reacţiei [2—262] şi {[2—261], [2—262]}. Experienţe conduse în intervalul 25—110°C arată că acest raport creşte cu temperatura fără să depăşească valoarea 0,02. Diferenţa dintre energiile de activare a acestor două procese este 1300 cal/mol, iar raportul exponenţilor 0,1.

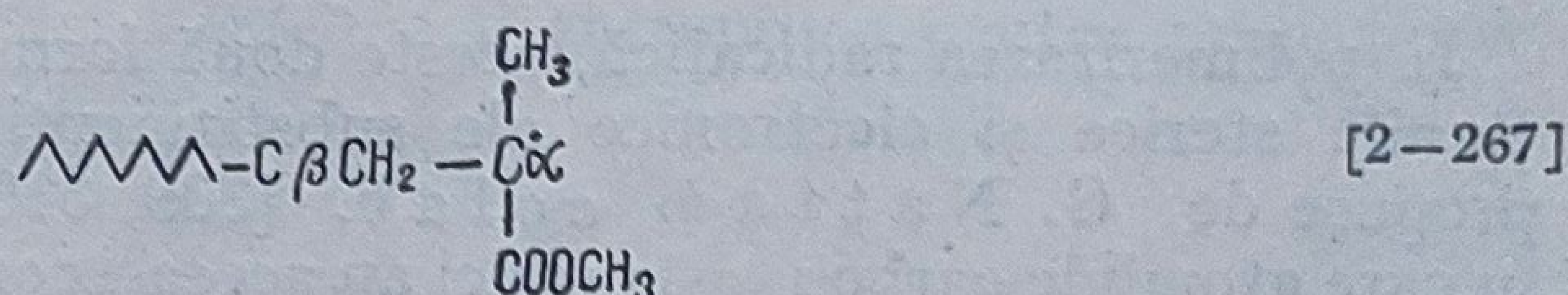
Metoda rezonanţei magnetice de înaltă rezoluţie, permite pentru cîteva tipuri de polimeri stabilirea microstructurii catenelor macromoleculare [293, 294]. S-a arătat astfel că în poli(fluorura de vinil) obţinută prin polimerizare radicalică, 95% din unităţile structurale adiţionează ,,cap-coadă'' iar 5% formează fragmente $\sim CF_2-CF_2-CH_2-CH_2-\sim$. Rezultă că final, se produce rapid adiţia ,,coadă-coadă'', restabilindu-se structura iniţială a radicalului. Preferinţa pentru sistemul ,,cap-coadă'' este explicabilă prin desfăşurarea reacţiilor [2—261] şi [2—263]. Prima este mai probabilă decît cea de a doua căci radicalul produs în acest caz este mai stabil decît cel realizat de reacţia [2—263], stabilizarea efectuîndu-se prin

grupele substituiente ale atomului de carbon asociat cu electronul neîmperecheat. Astfel radicalul polistirenului poate fi scris:



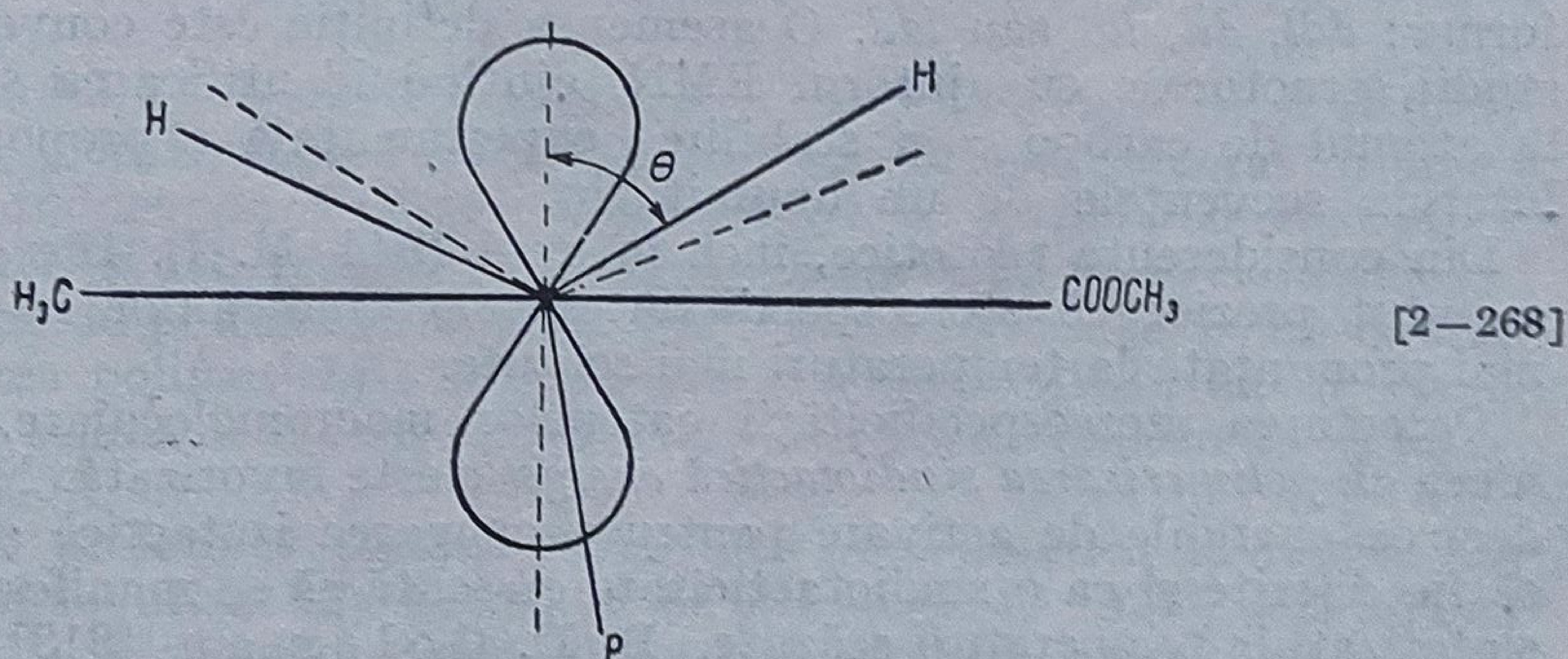
[2—266]

Dovada directă că propagarea se desfăşoară pe calea [2—261] a fost obţinută prin metoda RES. În cazul poli(metacrilatului de metil) s-a înregistrat un spectru RES caracterizat prin nouă linii din care s-a conchis că *radicalul promotor* este [295, 296]:



[2—267]

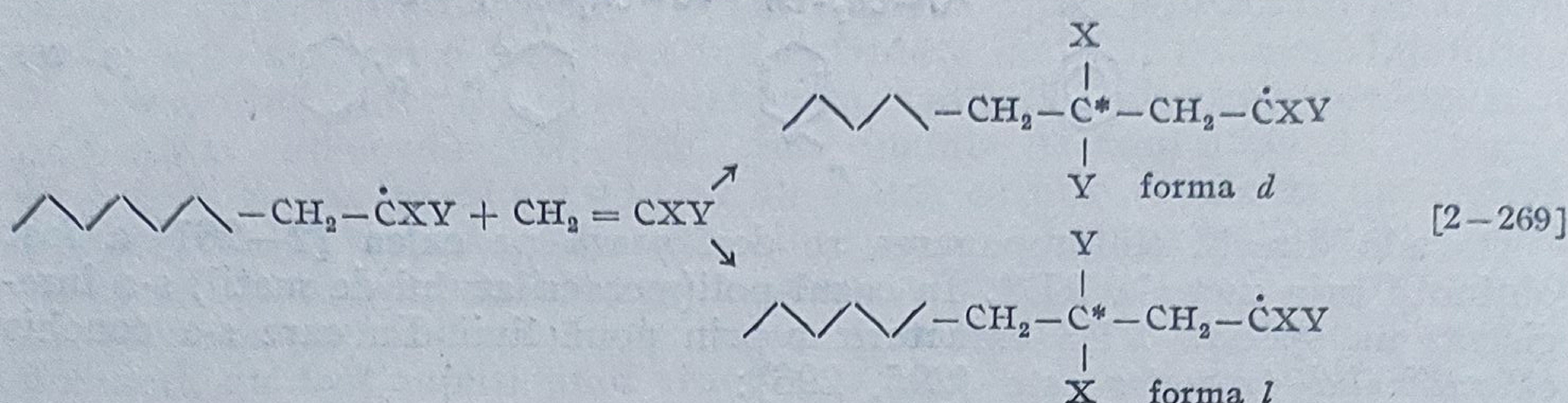
S-au produs ulterior, considerabile dezbateri în legătură cu atribuirea acestui spectru unui singur [296—298], sau mai multor radicali [299]. Un studiu asupra diferitelor probe deuterate de metacrilat de metil, a arătat prezenţa mai multor specii radicalice [300—302]. M. C. R. Simons [300] a demonstrat că spectrul RES conţinînd 9 linii trebuie interpretat în termenii unui radical cu două conformaţii preferate, rezultînd prin rotirea $C_\alpha - C_\beta$ [2—268]. Unghiul θ, avînd valori diferite ([2—268]), reprezintă de fapt o proiecţie a structurii [2—267], realizată privind în lungul axei $C_\alpha - C_\beta$:



[2—268]

Cercetări ulterioare confirmă apariţia unei conformaţii preferate, rezultînd din rotirea împiedicată în jurul legăturii $C_\alpha - C_\beta$ [303, 305]. Se pare că cele două conformaţii preferate, corespunzătoare macroradicalilor studiaţi, corespund unei oarecare torsionări a legăturii $C_\alpha - C_\beta$ (de aproximativ 5°) faţă de poziţia simetrică; $\theta = 65°$. Conformaţii similar restrictate s-au observat şi la polimerii obţinuţi în fază solidă din acid metacrilic [306—307] sau metacrilat de bariu [308].

În polimerii obţinuţi din cei mai mulţi monomeri vinilici, prin adiţia obişnuită cap-coadă, fiecare atom de carbon din lanţul macromolecular este asimetric, structura catenei reprezentînd configuraţii *d* şi *l* corespunzătoare acestor centre de asimetrie:



În polimerizarea radicalică, aceste două forme sînt controlate de interacţiunile sterice şi electronice ale substituienţilor. Conform nomenclaturii propuse de G. Natta şi colab. [309, 310], catenele macromoleculare în care atomiide carbon asimetrici au aceeaşi configuraţie (*d* sau *l*) se numesc *izotactice*, cele în care se produce alternarea lor, *sindiotactice*, iar dispunerea întîmplătoare generează lanţuri *atactice*. În lumina acestei definiţii, toţi polimerii obţinuţi prin mecanisme radicalice sînt atactici.

G. Natta descrie tacticitatea prin legarea unităţilor vecine în lanţ, considerînd că două dintre ele sînt izotactice atunci cînd atomii de carbon asimetrici au aceeaşi configuraţie şi sindiotactice dacă sînt opuse. *Unitatea de tacticitate* este în acest caz *diada* (două unităţi structurale vecine). F. A. Bovey şi G. V. D. Thiers [311] apreciază tacticitatea analizînd trei unităţi succesive, denumite *triade*. Ei definesc ca izotactici polimeri de forma *ddd* sau *lll*, sindiotactici cei *ldl* sau *dld*, iar heterotactici de forma: *ddl*, *dll*, *lld* sau *ldd*. O asemenea definiţie este convenabilă pentru studii structurale cu ajutorul RMN, ajutînd identificarea substituienţilor la atomul de carbon α şi stabilirea experimentală a proporţiilor cu care intervin secvenţele de un anumit tip.

Din considerente teoretice, încă în anul 1944 M. L. Huggins [312] a putut prezice că stereospecificitatea macroradicalilor în creştere va fi mai pronunţată la temperaturi mai scăzute.

Cercetarea stereospecificităţii catenelor macromoleculare, a condus la ideea că *polimerizarea sindiotactică energetic* este favorizată. Ne vom aştepta deci ca energiile de activare pentru propagarea izotactică şi sindiotactică să fie diferite şi ca o sindiotacticitate crescută să se manifeste în polimerii sintetizaţi la temperaturi scăzute. B. D. Coleman [313] a definit două probabilităţi α şi β corespunzătoare apariţiei structurilor *izo-* şi *sindiotactice*, îndeplinind condiţia $\alpha + \beta = 1$ cînd aranjarea sindiotactică este favorizată $\beta > \alpha$ deci $\beta > 1/2$.

F. A. Bovey şi G. V. D. Thiers au definit un parametru σ ca probabilitate de adiţie a unei unităţi structurale la un lanţ macromolecular, păstrînd aceeaşi configuraţie cu cea anterioară şi realizînd deci un aranjament izotactic (σ este în fond acelaşi cu α). Aplicînd calcule elementare statistice, bazate pe ecuaţia lui Bernoulli, admiţînd că σ este controlat

doar de configurația unității terminale și neafectat de unitatea penultimă, se poate scrie:

$$Pi = \sigma^2 \qquad [2-270]$$

$$Ps = (1 - \sigma)^2 \qquad [2-271]$$

$$Ph = 2(1 - \sigma)^2 \qquad [2-272]$$

unde: Pi, Ps, Ph — probabilitățile de formare a secvențelor triade *izo-*, *sindio-* și *heterotactice*. Din studiile RMN asupra poli(metacrilatului de metil), F. A. Bovey și G. V. V. Thiers au reușit să obțină valorile Pi, Ps, Ph. S-a găsit, că polimerizarea radicalică a metacrilatului de metil este descrisă de o singură valoare a lui σ, dependentă doar de temperatură în intervalul $-78°$ — $+100°C$ [311, 314]. Din această dependență se estimează diferența în activare a entalpiilor și entropiilor pentru propagarea *izo* — și *sindiotactică*: $\Delta(\Delta H_p^{\ddagger})$ și $\Delta(\Delta S^{\ddagger})$ unde:

$$\Delta(\Delta H_p^{\ddagger}) = \Delta H_i^{\ddagger} - \Delta S^{\ddagger} \qquad [2-273]$$

$$\Delta(\Delta S_p^{\ddagger}) = \Delta S_i^{\ddagger} - \Delta Ss \qquad [2-274]$$

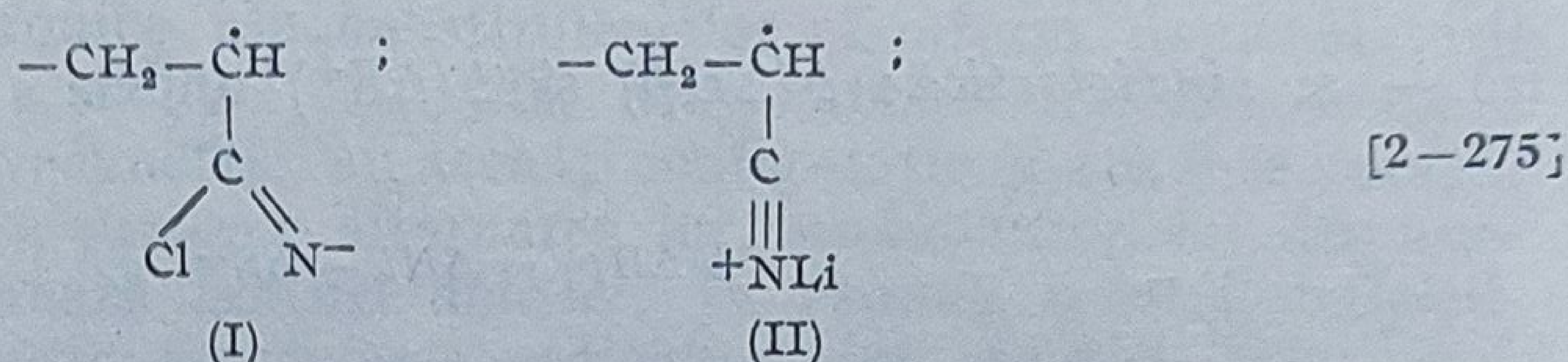
au putut fi calculate, obținîndu-se respectiv valorile: $(\Delta H_p^{\ddagger}) = 775 \pm 75$ cal/mol și $\Delta(\Delta S_p^{\ddagger}) = 0{,}0 \pm 0{,}1$ ue [314]. Luînd în considerare un spectru mai larg de condiții T. G. Fox și H. W. Schneko [315] au confirmat valabilitatea lui σ la o singură valoare a sa, obținînd $\Delta(\Delta H_p^{\ddagger})$ și $\Delta(\Delta S_p^{\ddagger})$ respectiv $1{,}07 \pm 0{,}05$ Kcal/mol și $0{,}99 \pm 0{,}10$ ue. Nu s-au cercetat în amănunt efectele produse de variația temperaturii de polimerizare. Totuși din spectrele RMN și IR, rezultă că neregularitățile scad pe măsura micșorării temperaturii de polimerizare [316, 317]. Același efect se poate obține și prin conducerea polimerizării într-un anumit solvent [318], dar în acest caz, probabil pe seama reducerii ramificării sau a masei moleculare a polimerului [319, 320].

S-a dovedit o preferință pentru propagarea sindiotactică la anhidrida metacrilică [321] favorizată în domeniul de pH = 2—10 [322]. Mai mult, s-a putut dovedi că raportul constantelor vitezelor de propagare *izo-* și *sindiotactică*, scade pe măsura creșterii pH-lui, tendința pentru adiția sindiotactică fiind mai mare între speciile fără sarcină electrică decît între cele încărcate negativ.

Pe baza unei analize detailate a structurii la numeroși compuși macromoleculari, a rezultat concluzia că în polimerizarea radicalică se manifestă în genere preferința pentru adiția sindiotactică, atunci cînd se lucrează la temperaturi scăzute și în absența interacțiunilor electronice. S-a arătat de asemenea că proporțiile relative de legături *izo-* și *sindiotactice*, în poli-

merii preparaţi prin polimerizarea radicalică, cît şi dependenţa lor de temperatură, pot fi prezise din consideraţii asupra configuraţiilor macroradicalului în creştere, rezultînd din rotirea împiedicată a legăturilor C—C din partea terminală a lanţului macromolecular [324].

Sînt de discutat, pe lîngă cele expuse, cîteva particularităţi ale reacţiei de creştere, atunci cînd alături de iniţiatori sistemul mai conţine şi alte adausuri [286], de exemplu săruri anorganice. Astfel în condiţiile polimerizării nitrilului acrilic, iniţiată cu bisazoizobutironitril, la temperatura de 60 °C, un adaus de 0,3 $mol \cdot l^{-1}$ *clorură de litiu*, dublează viteza etapei de creştere, constanta vitezei de întrerupere rămînînd neafectată; sau lucrînd cu sistemul de iniţiere trietilamină — CBr_4, la adăugarea unei mici cantităţi de LiCl se remarcă o creştere importantă a constantei de transfer. Aceste rezultate, se dau pe seama formării unui complex între sare şi radicalii în creştere, de forma:



[2—275]

Dintre acestea, complexul (I) cu o încărcare negativă, poate reacţiona mai rapid decît radicalul necomplexat, cu legătura dublă a monomerului. S-a constatat că numai o parte mică din radicali formează complecşi, în aşa fel, că deşi speciile (II) propagă relativ lent polimerizarea nu se va produce o scădere sensibilă a vitezei de polimerizare.

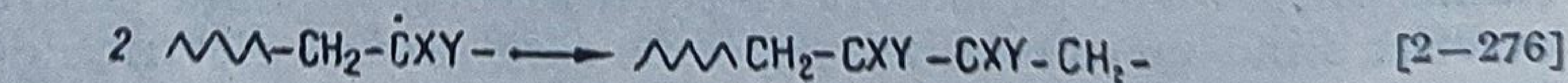
Prezenţa în sistemele *monomer-iniţiator* a altor săruri cu efecte similare asupra reacţiei de creştere au fost cercetate de M. Imoto şi colab. [325, 326].

2.5.6. Reacţia de întrerupere [49]

Ultima etapă a polimerizării radicalice este întreruperea sau stabilizarea reciprocă a particulelor active. Există mai multe modalităţi de realizare a acestei reacţii.

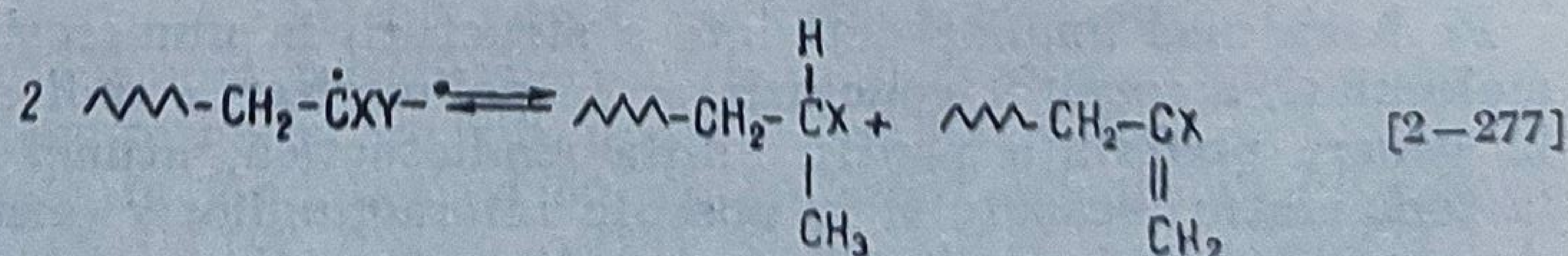
2.5.6.1. Întreruperea bimoleculară

Întreruperea reciprocă, a doi macroradicali în creştere prin ciocniri bimoleculare se poate desfăşura pe două căi — *recombinare* şi *disproporţionare*:



[2—276]

sau



[2—277]

care au ca rezultat formarea a două sau respectiv unei singure macromolecule. Metoda de întrerupere manifestă o influenţă deosebită asupra unor aspecte ale polimerizării radicalice. Astfel, raportul dintre gradul mediu de polimerizare şi lungimea lanţului cinetic variază de la unitate, atunci cînd întreruperea se realizează exclusiv prin disproporţionare, la 2 cînd are loc recombinarea, sau la valori intermediare dacă participă ambele mecanisme la realizarea ultimului stadiu al polimerizării. În mod similar este afectată distribuţia masei moleculare în polimer. Raportul dintre masele moleculare medii şi gradul mediu de polimerizare ia valorile 2 sau 1,5 după cum este vorba de o disproporţionare sau recombinare completă.

Reacţia de întrerupere introduce de asemenea o concentraţie mică de grupe necaracteristice în polimer. S-a arătat, că etapa de creştere se desfăşoară de obicei printr-un mecanism predominant cap-coadă, radicalii terminali conţinînd grupul ,,cap''. Întreruperea prin recombinare conduce deci la doi polimeri caracterizaţi în principal prin secvenţe cap-cap, în timp ce disproporţionarea realizează două catene — una saturată, alta nesaturată.

Atunci cînd structurile cap-cap derivă din monomeri ce conţin substituienţi este caracteristică apariţia efectelor sterice, iar legăturile nesaturate formate prin disproporţionarea radicalilor pot deveni reactive în anumite condiţii, de unde rezultă că tipul întreruperii poate influenţa proprietăţile polimerului. Spre exemplu dacă în grupele finale ale poli(metacrilatului de metil) apar funcţii nesaturate, el va fi mai uşor susceptibil la distrucţia termică [327].

În genere se consideră că întreruperea nu decurge exclusiv printr-un singur mecanism, ci cele două mecanisme participă simultan în proporţii diferite. S-au făcut încercări de a stabili cota de participare a fiecăreia dintre cele două reacţii la realizarea stabilizării reciproce a particulelor active. B. Baysal şi A. V. Tobolsky [328] arată că acest lucru este posibil atunci cînd unii parametri cinetici cum ar fi viteza de iniţiere şi lungimea lanţului cinetic, pot fi determinate prin metode diferite.

Informaţii asupra modului de întrerupere se pot obţine de asemenea prin utilizarea unui radical primar ce conţine o grupă funcţională (carboxilică, hidroxilică, etc.) care devine elementul terminal al catenei după ciocnirea celor două particule active [329, 230]. După izolarea şi determinarea masei moleculare a polimerului, capetele conţinînd grupe funcţionale se cuplează cu un reactiv bifuncţional adecvat, rezultînd astfel creşterea masei moleculare a polimerului. Dacă întreruperea s-a realizat prin disproporţionare, masa moleculară nu trebuie să crească mai mult decît cu un factor doi, în timp ce recombinarea determină creşteri mult mai însemnate.

Aşa cum s-a arătat deja, mecanismul întreruperii afectează forma distribuţiei maselor moleculare. Principial deci trebuie să fie posibilă deducerea mecanismului de întrerupere prin cercetarea distribuţiilor moleculare determinate teoretic şi experimental, aplicînd diferite tehnici de fracţionare.

În anumite împrejurări recombinarea poate fi detectată prin reacţii de grefare. P. W. Allen şi colab. [331] au arătat că dacă polimerizarea metacrilatului de metil, iniţiată cu bisazoizobutironitril-marcat se conduce

în prezență de poli(*trans*izopren), grefarea nu apare prin interacțiunea radicalilor corespunzători. Dacă însă se adaugă mici cantități de peroxid de benzoil nemarcat, grefarea se realizează și produsul format posedă o anumită activitate provenită din bisazoizobutironitrilul marcat legat pe calea întreruperii prin recombinare.

O metodă mai recentă utilizînd reacțiile de grefare și reticulare, capabile să dea informații cantitative, au la bază folosirea unui *prepolimer* ca inițiator [332]. Dacă sistemul inițiator este constituit dintr-un *prepolimer* conținînd grupări halogenate și un carbonil metalic, inițierea se desfășoară prin extragerea unui atom de halogen, lanțul în creștere fixîndu-se la *prepolimer*. Întreruperea prin disproporționare va produce exclusiv *polimerii grefați*, pe cînd combinarea — *compuși reticulați*. Folosirea unui prepolimer a cărui constituție inițială este cunoscută, dă posibilitatea stabilirii tipului de întrerupere. Astfel, pe de o parte, numărul de legături necesare formării rețelei tridimensionale, se deduce din teoria gelifierii, iar pe de altă parte, măsurînd durata necesară realizării acestei reacții este posibilă determinarea vitezei de formare a radicalilor ce stau la baza reticulării, care comparată cu viteza totală de inițiere dă informații cu privire la reacțiile de combinare și întrerupere.

O altă cale menționată în literatura de specialitate, ce poate fi folosită în același scop este *studiul radicalilor model* [333] dar rezultatele nu pot fi cantitative căci compararea radicalilor mici poate fi mult influențată de efectele grupelor finale.

Cei mai utilizați monomeri în studiile de caracterizare a mecanismului de întrerupere sînt stirenul și metacrilatul de metil. Cîteva rezultate obținute sînt cuprinse în tabela 78. Se pare totuși că nu este posibilă determinarea

Tabela 78

Raportul k_3c/k_3d în polimerizarea radicalică a metacrilatului de metil [49]**

T°C	[336]	[337]	[338]	[332]
0	0,67	—	—	0,49
25	0,44	—	—	—
40	—	—	2,27	—
60	0,17	—	1,33	—
80	—	0,74	0,77	0,23

* k_3c — constanta vitezei de întrerupere prin combinare
** k_3d — constanta vitezei de întrerupere prin disproporționare

mecanismului întreruperii în baza argumentelor sterice, pentru orice mecanism de inițiere (aplicat chiar acestor doi monomeri), căci se știe că radicalii etil, se inactivează pe ambele căi, atunci cînd se lucrează în fază lichidă și gazoasă [334, 335].

2.5.6.2. Întreruperea prin difuzie

Primul indiciu că procesele de difuzie sînt importante în întreruperea bimoleculară a macroradicalilor este interpretarea *efectului de gel* (T r o m s d o r f f-N o r r i s h) denumit și de *autoaccelerare*, care se observă la un număr de polimerizări, conduse la conversii finite. Se consideră că ridicarea pronunțată a vîscozității asociată cu polimerizările avînd conversii mari, reduce viteza de difuzie a radicalilor în creștere și a reacției de întrerupere, determinînd astfel creșterea vitezei în etapa de propagare. În prezent se cunosc multe reacții controlate prin difuzie, chiar în stadiul inițial al polimerizării. Argumentele care justifică această idee rezultă pe de o parte din determinarea energiilor de activare aparținînd etapei de întrerupere, care în genere au valori mici și de același ordin de mărime cu cele caracteristice difuziei solventului, iar pe de altă parte, din stabilirea constantelor vitezei de întrerupere pentru diferite specii radicalice, care în cele mai multe cazuri, sînt foarte asemănătoare. Se pare că în numeroase polimerizări întreruperea este controlată în principal prin difuzie și în mai mică măsură prin structura chimică a speciilor active [339]. Determinarea constantelor de întrerupere în cazul metacrilatului de metil pe un domeniu de vîscozități cuprins între 0,40—1000 cP, utilizînd amestecuri de solvenți arată că la 40°C, acestea sînt invers proporționale cu vîscozitatea solventului [340, 341], fapt confirmat și de calculele teoretice efectuate de R. D. B u r k h a r t [342]. Din constatări teoretice rezultă [342] că pentru catene flexibile constanta vitezei de întrerupere este strict invers proporțională cu vîscozitatea solventului, iar la cele rigide, apar abateri mai mult sau mai puțin importante (spre exemplu la acrilatul de butil [340] și la o serie de metacrilați de alchil [341]). O examinare detaliată a *curbei conversie-timp* caracteristică polimerizării metacrilatului de metil arată că în stadiul inițial constantele de întrerupere cresc cu conversia, cauzînd o scădere mai mare a vitezei decît cea evaluată din consumul reactanților [341]; constanta scade ulterior cu creșterea vîscozității. Pentru a explica o asemenea comportare se iau în considerare *două procese de difuzie: primul se consideră difuzia centrelor de greutate ale catenelor macromoleculare, controlată de mișcările de translație ale moleculelor*. Pe măsura creșterii concentrației în polimer, forma de încolăcire a polimerului variază și afectează difuzia determinată de mișcările de translație. Creșterea vitezei observată în primele stadii ale polimerizării metacrilatului de metil se explică prin scăderea tendinței de încolăcire a lanțurilor care cauzează creșterea difuziei prin translație și îmbunătățirea constantelor de întrerupere. [339, 341]. *Al doilea proces de difuzie denumit „segmental" constă în difuzia radicalilor finali de la capătul încolăcit al catenei, într-o situație favorabilă de reacție*. Difuzia segmentală scade cu creșterea vîscozității solventului și reduce constanta vitezei de întrerupere în medii vîscoase [341]. Atunci cînd difuzia segmentală controlează viteza totală a reacției, întreruperea prin difuzie nu poate fi studiată prin evaluarea creșterii vîscozității mediului datorită formării polimerului, căci valoarea

globală a acestei mărimi este dată atît de interacţiunile dintre catenele încolăcite cît şi de împiedicarea difuziei segmentale.

Întreruperea controlată prin difuzie a fost stabilită pentru un număr de monomeri [343]. S-a arătat, că deşi reacţia radicalilor cu catenă lungă este controlată de difuzia segmentului final, există suficiente posibilităţi de deplasare a moleculelor mici. Spre exemplu la polimerizarea metacrilatului de metil reacţia nu este controlată de difuzie la o conversie de 40% [344].

Un caz limită al întreruperii controlată prin difuzie se întîlneşte la polimerizările în care polimerul format precipită în timpul creşterii, radicalii rămînînd imobilizaţi în masa solidă obţinută. Un efect similar se cunoaşte la procesele conduse în solvenţi în care catenele macromoleculare sînt puternic încolăcite. Întreruperea controlată de difuzie, în asemenea cazuri, este în mai mare măsură afectată de tipul de solvent, decît de vîscozitatea mediului [345].

2.5.6.3. Intreruperea prin radicali primari

Întreruperea prin radicali primari se neglijează de cele mai multe ori în redarea schemelor cinetice, căci apare în mod mormal la polimerizările în fază omogenă, la viteze mari ale iniţierii şi concentraţii ridicate ale monomerului. Reacţiile de bază ce se iau în considerare la analiza întreruperii prin radicali primari sînt:



$$\dot{R}c + \dot{R}c \rightarrow \text{produse} \qquad [2-278]$$



$$\dot{R}n + \dot{R}c \rightarrow Pn \qquad [2-279]$$

$\dot{R}c$ — radicali din molecule diferite (iniţiator spre ex.)

$\dot{R}n$ — macroradical în creştere

O analiză cinetică completă a unei scheme de reacţie, incluzînd întreruperea prin radicali primari, conduce la relaţii complicate. În tratarea cinetică obişnuită, relaţiile de întrerupere prin radicali primari sînt privite ca speciale, recurgîndu-se de obicei la simplificări [346—351]. Atunci cînd radicalii primari participă la reacţia de întrerupere, apar o serie de efecte cu totul caracteristice: viteza polimerizării este afectată de exponentul vitezei de iniţiere, luînd adesea valori mai mici ca 0,15. Din cauza competiţiei dintre monomer şi macroradicalii în creştere pentru radicalii primari, viteza iniţierii este dependentă de monomer şi ordinul total al concentraţiei acestuia pentru polimerizare, devine mai mare ca unitatea.

Întreruperea prin radicali primari, sau radicali de dimensiuni mici este proprie polimerizării în emulsie. Conform ipotezei lui S m i t h-E w a r t, întreruperea unui lanţ lung, în creştere, într-o micelă sau particulă de polimer, apare rapid cînd alţi radicali pătrund în sfera de reacţie.

2.5.6.4. Intreruperea prin inhibare și intîrziere [49, 352]

Alte reacții ce se cer tratate în cadrul întreruperii sînt cele care apar la adăugarea în concentrații mici a *inhibitorilor* și *întîrzietorilor*.

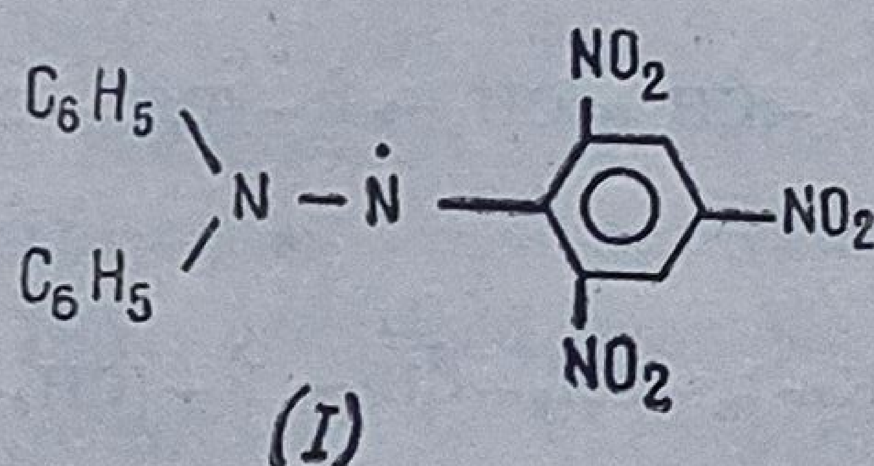
Un *inhibitor este o substanță ce reacționează cu centrele active primare distrugîndu-le*. Deci inhibitorii previn formarea unor cantități măsurabile de polimer, în condiții, în care în absența lor s-ar produce polimerizarea. *Întîrzietorii sînt substanțe ce reduc viteza de polimerizare. Stadiul actual al cunoștințelor* în această problemă, *justifică considerarea acestor două fenomene ca diferind doar prin mărimea vitezelor de reacție nu și a mecanismelor chimice*.

Inhibitorul sau întîrzietorul, reacționează cu monomerul în etapa de creștere a lanțului dînd specii inactive sau puțin active. Aceste substanțe, se consumă în procesul de polimerizare, iar durata efectului obținut este proporțională cu concentrația lor.

Inhibitorii de tip radicalic sînt de un deosebit interes tehnologic, prevenind polimerizarea monomerilor în timpul depozitării sau transportului. Acest efect a fost comunicat pentru prima dată de către G. V *Schulz* și E. Husemann, iar primul studiu sistematic s-a efectuat de către S.G. Foord [353].

Un radical stabil poate funcționa ca inhibitor, — dacă nu inițiază polimerizarea, — datorită reactivității sale reduse, dar reacționează în schimb rapid și stoiechiometric cu macroradicalii în creștere. Astfel produsul de reacție rezultat prin interacțiunea radicalului și inhibitorului nu mai conține un electron neîmperecheat devenind inactiv în procesul de inițiere.

Radicalul liber 2,2 difenil 1-picrilhidrazil (DPPH) (I) este foarte activ în inhibarea polimerizării:

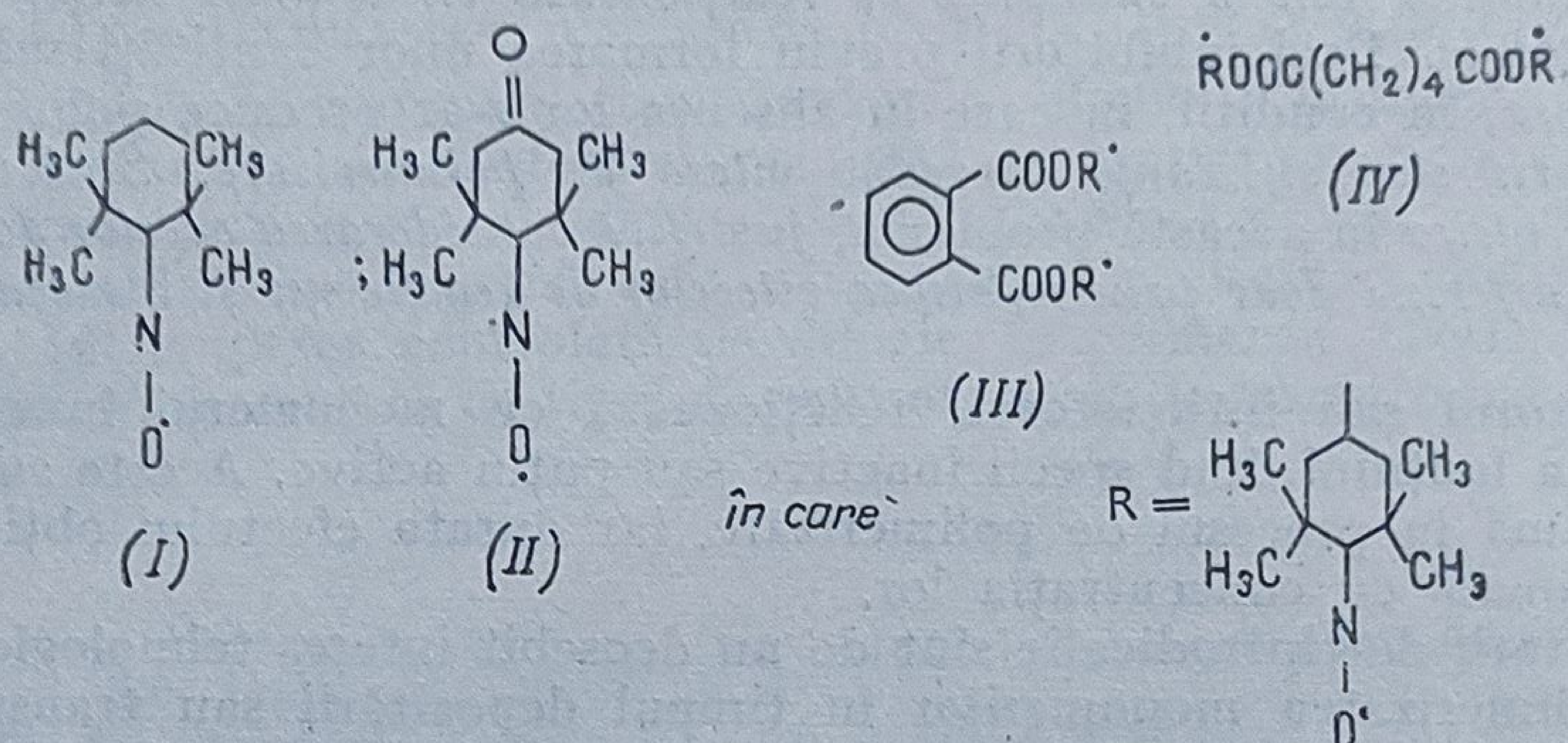


(I)

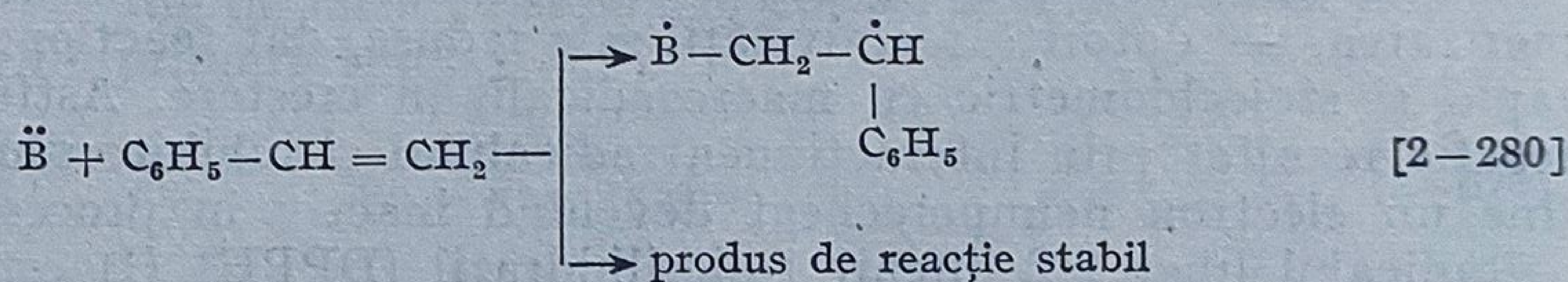
Mult timp s-a considerat acest radical stabil complet inactiv în reacțiile de inițiere, el fiind utilizat la cercetarea cineticii formării radicalilor liberi în procesele de polimerizare [354]. Totuși datele lui G. S. Hammond [355] și P. D. Barlett [354] arată o viteză de reacție a DPPH cu radicalii generați la descompunerea 22′ bisizobutironitrilului. Reacția decurge nestoiechiometric și este sensibilă la oxigen. După C. Walling [356] folosirea DPPH-ului în studiul cineticii radicalilor liberi poate avea din acest motiv limitări. Precauțiuni similare sînt notate de F. Tüdös și colab. [357].

Un alt radical stabil este trifenilmetilul care funcționează în genere ca inhibitor, dar în anumite împrejurări este capabil să inițieze și polimerizarea.

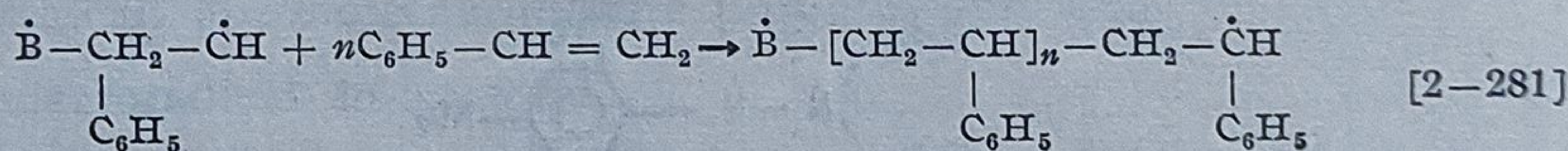
S-a observat însă că numărul de lanţuri întrerupte prin activitatea sa este mai mare decît cel al celor iniţiate [358]. O comportare asemănătoare manifestă şi mono- sau biradicalii de tip azotoxidic, capabili să adiţioneze lent la dubla legătură a stirenului sau α-metilstirenului. Cîţiva dintre ei sînt:

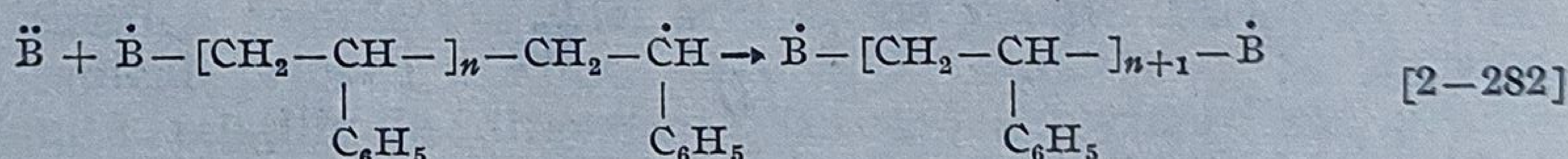


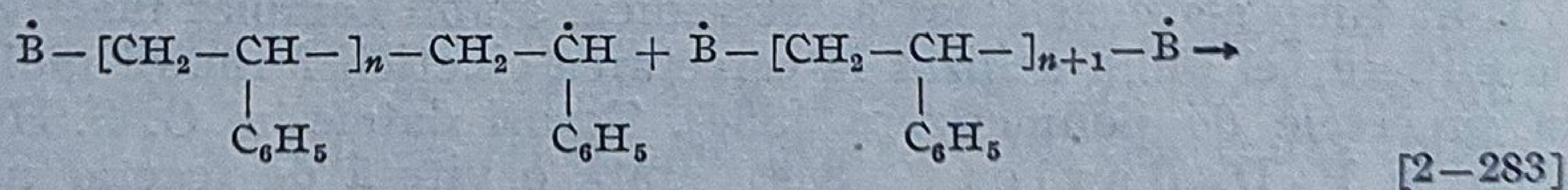
iar o schemă a reacţiei de adiţie la dubla legătură vinilică este următoarea [359]:

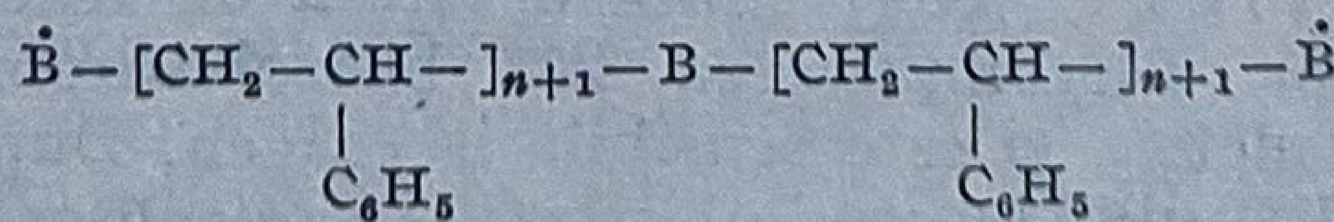


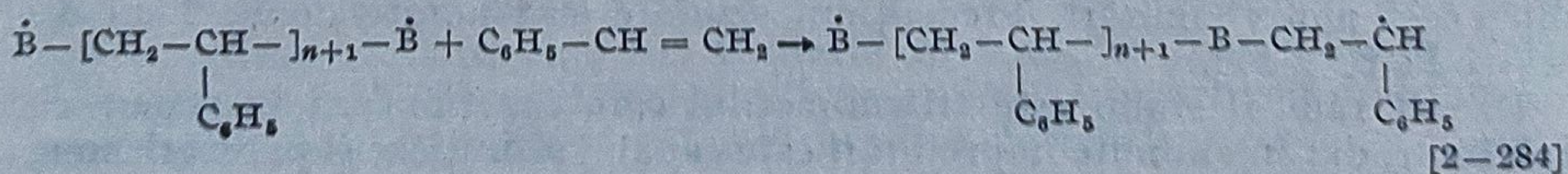
B̈ — *biradical*



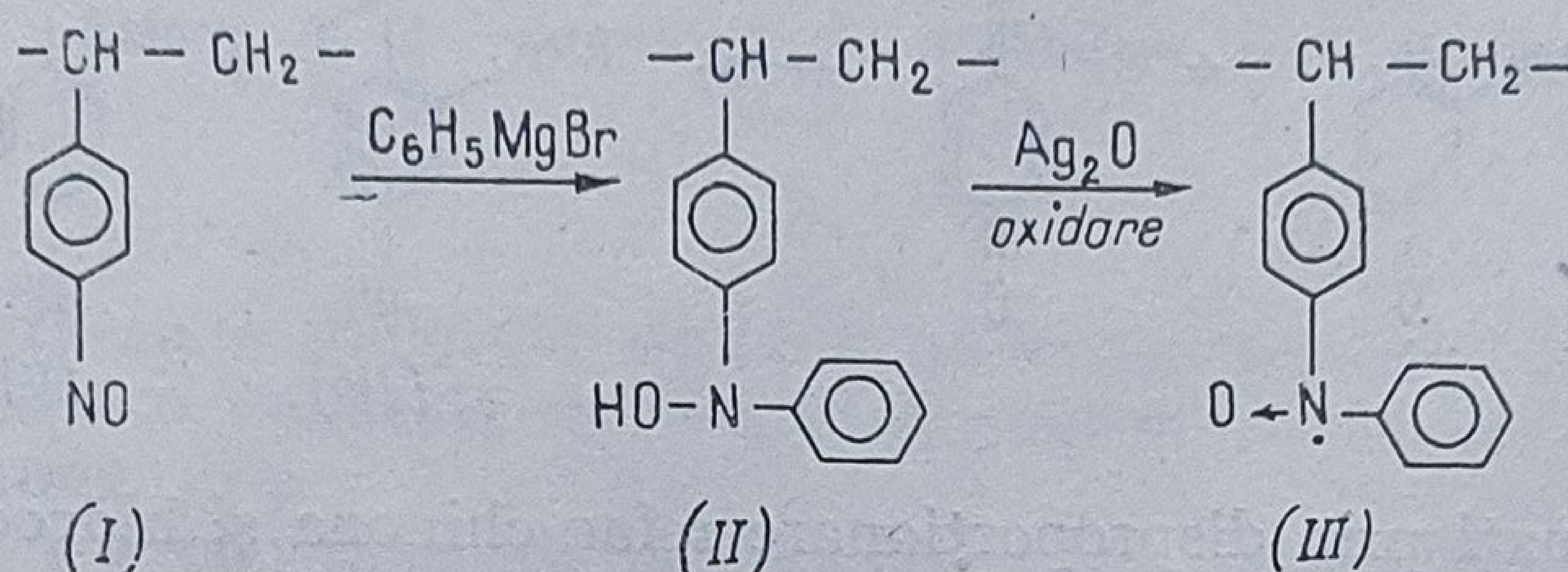








Recent s-a propus ca inhibitor în polimerizarea stirenului un poliradical macromolecular stabil obținut prin transformarea treptată a poli(p-nitrozopolistirenului (I) [360]:



[2—285]

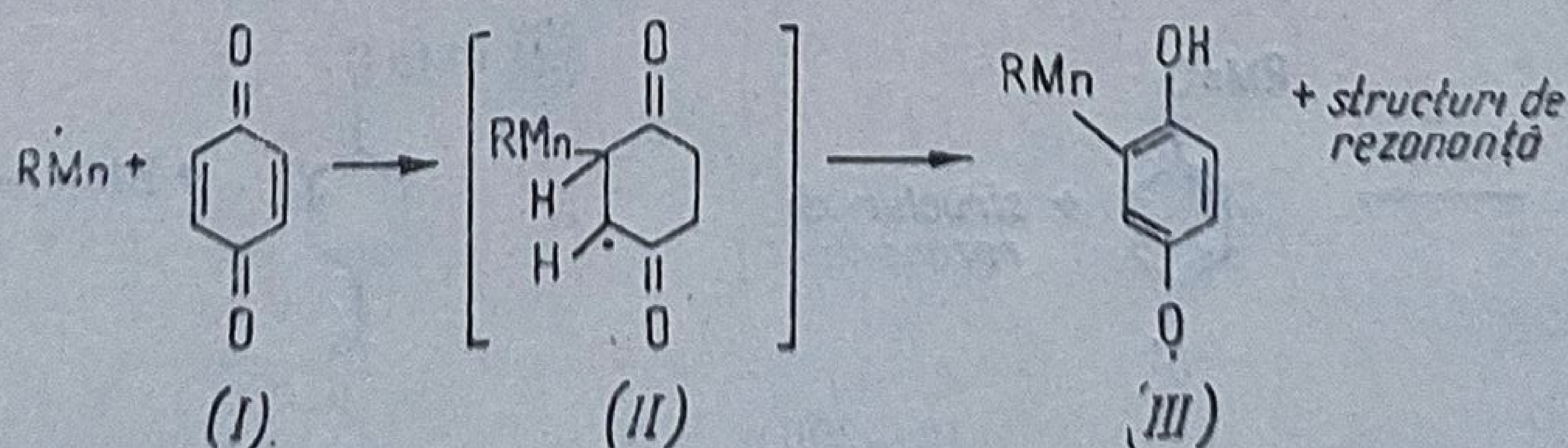
Cei mai obișnuiți inhibitori nu au însă caracter radicalic. Ei funcționează prin interacțiune cu macroradicalii în creștere, producînd specii cu reactivitate redusă și limitînd tendința de creștere. Final aceste specii dispar prin întrerupere cu alți radicali sau prin reinițierea lanțului.

Fără îndoială cel mai frecvent inhibitor utilizat, și cercetat în măsura cea mai mare este 1,4-benzochinona [354, 358, 360—375]. La cantități sub 0,01% adăugate în mediul de polimerizare ea produce suprimarea completă a acestui proces în cazul a numeroși monomeri. Durata perioadei de inducție este proporțională cu concentrația inițială de chinonă introdusă.

În absența oxigenului ea nu funcționează ca inhibitor, căci mecanismul stabilizării radicalilor depinde de oxidarea sa la chinonă.

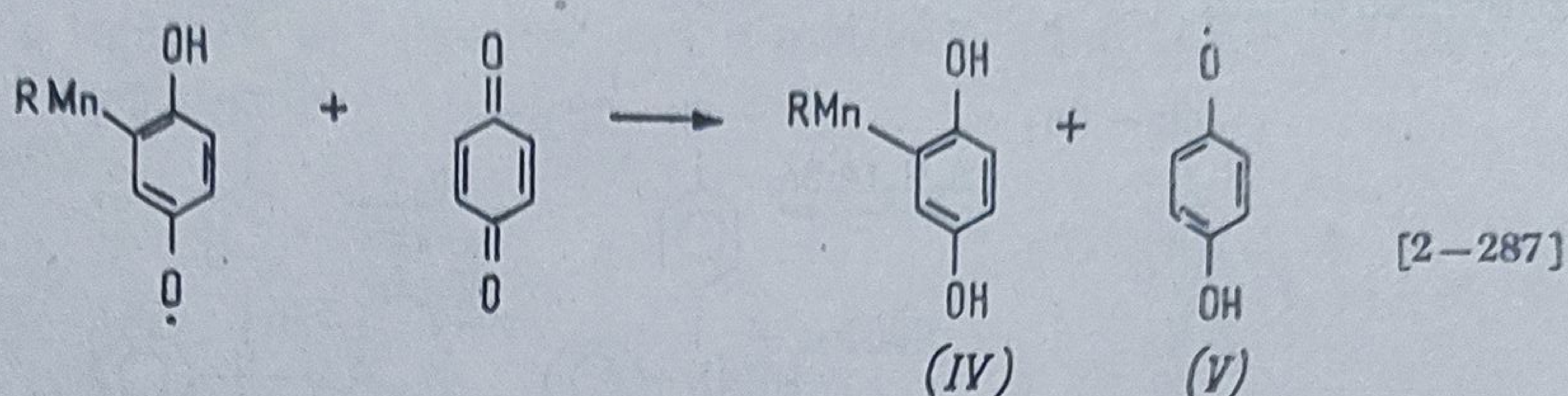
Compușii halogenați [376], diferiți fenoli [353, 377—381], compușii nitroaromatici [354, 360,382—385], compușii nitrozoaromatici [386], aminele [354, 361, 378, 387, 388] și tiolii [389, 390] sînt citați drept inhibitori. Au mai fost de asemenea studiate și alte chinone decît benzochinona.

Mecanismul acțiunii inhibitorilor a fost cercetat mai ales de C. C. Price și colab. [360, 391—193], stabilind scheme specifice pentru chinone, cloranil, compuși nitroaromatici. În concepția sa un macroradical în creștere reacționează cu o chinonă și produce un radical liber inactiv printr-o substituție nucleofilă (termenii de „activ" și „inactiv" în acest caz se referă numai la capacitatea radicalilor formați de a adiționa la monomer):

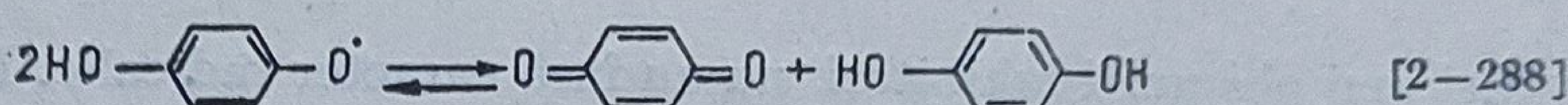


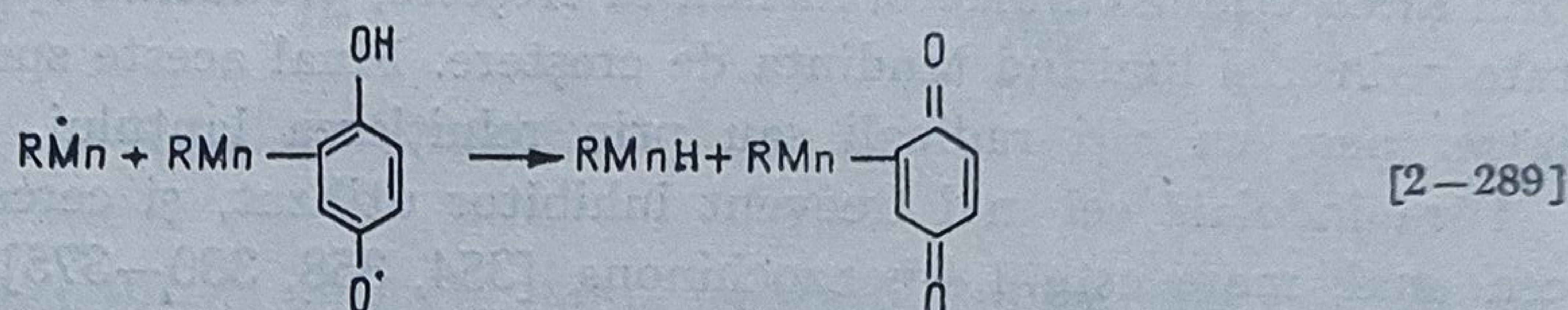
[2—286]

Compusul (III) poate reacționa cu o nouă moleculă de chinonă, dînd un derivat substituit (IV) și un radical hidrochinonic (V) a cărui stabilitate ridicată asigură de fapt inhibarea:

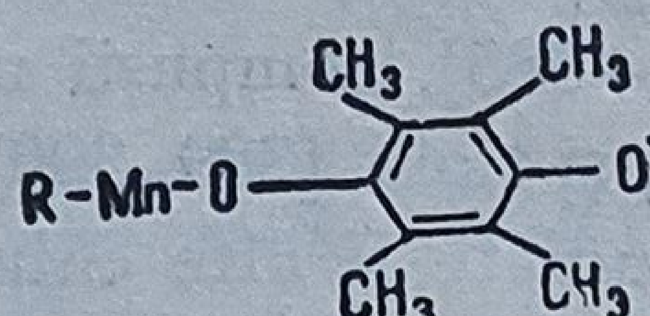


Radicalii formați prin disproporționare refac chinona și hidrochinona:

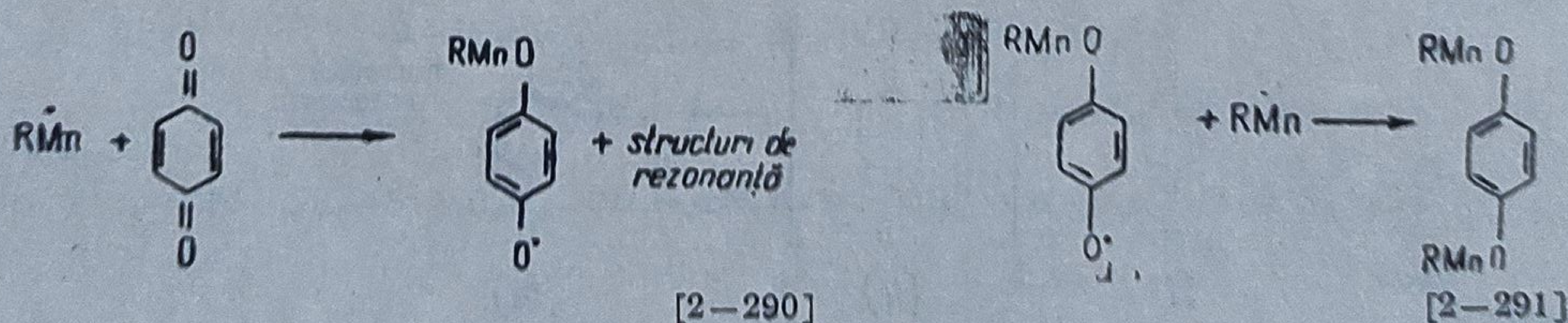




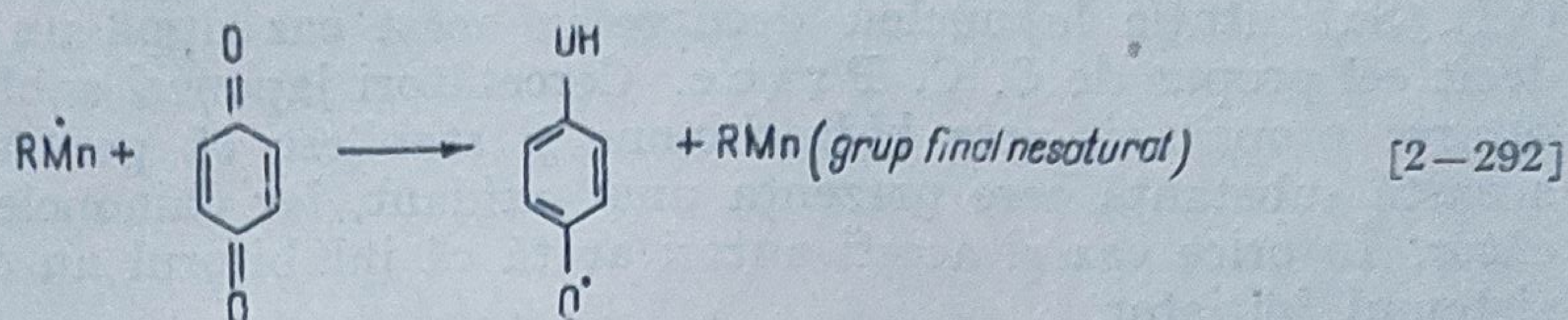
S. G. Foord [353] a găsit că fenantrachinona are o putere de inhibare de același ordin de mărime cu benzochinona. Ca și benzochinona, chinonele alchilsubstituite limitează brusc perioadele de inducție în timpul polimerizării diferiților monomeri (acetat de vinil spre exemplu, inițiat cu peroxid de benzoil [354, 370]) fixînd diferiți macroradicali în creștere, formați [354]:



Date ulterioare [370] presupun copolimerizarea chinonei cu monomerul.
Se mai subliniază [394] că substanțele inhibitoare de tip chinonic reacționează în principal cu macroradicalii în creștere și în mult mai mică măsură cu radicali primari, mai activi, provenind spre exemplu din descompunerea inițiatorului. Astfel în cazul polimerizării în masă a stirenului, inițiată de peroxidul de benzoil, macroradicalul în creștere atacă în principal molecula chinonei la atomul de oxigen producînd dieterii corespunzătoari:

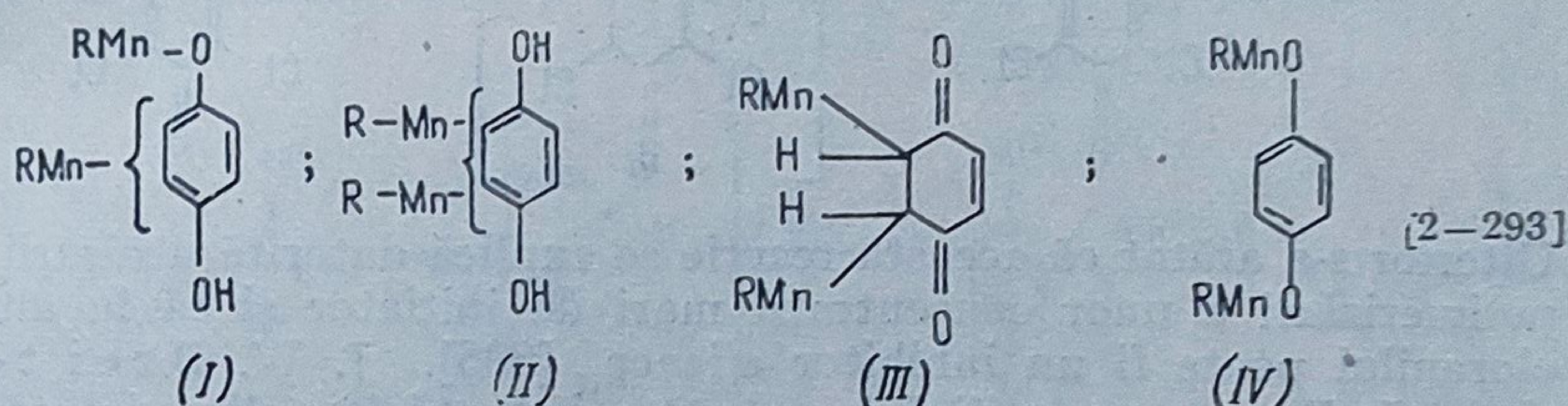


Macroradicalii pot fi de asemenea disproporţionaţi cu o moleculă de chinonă formînd eteri şi produse de hidrogenare:

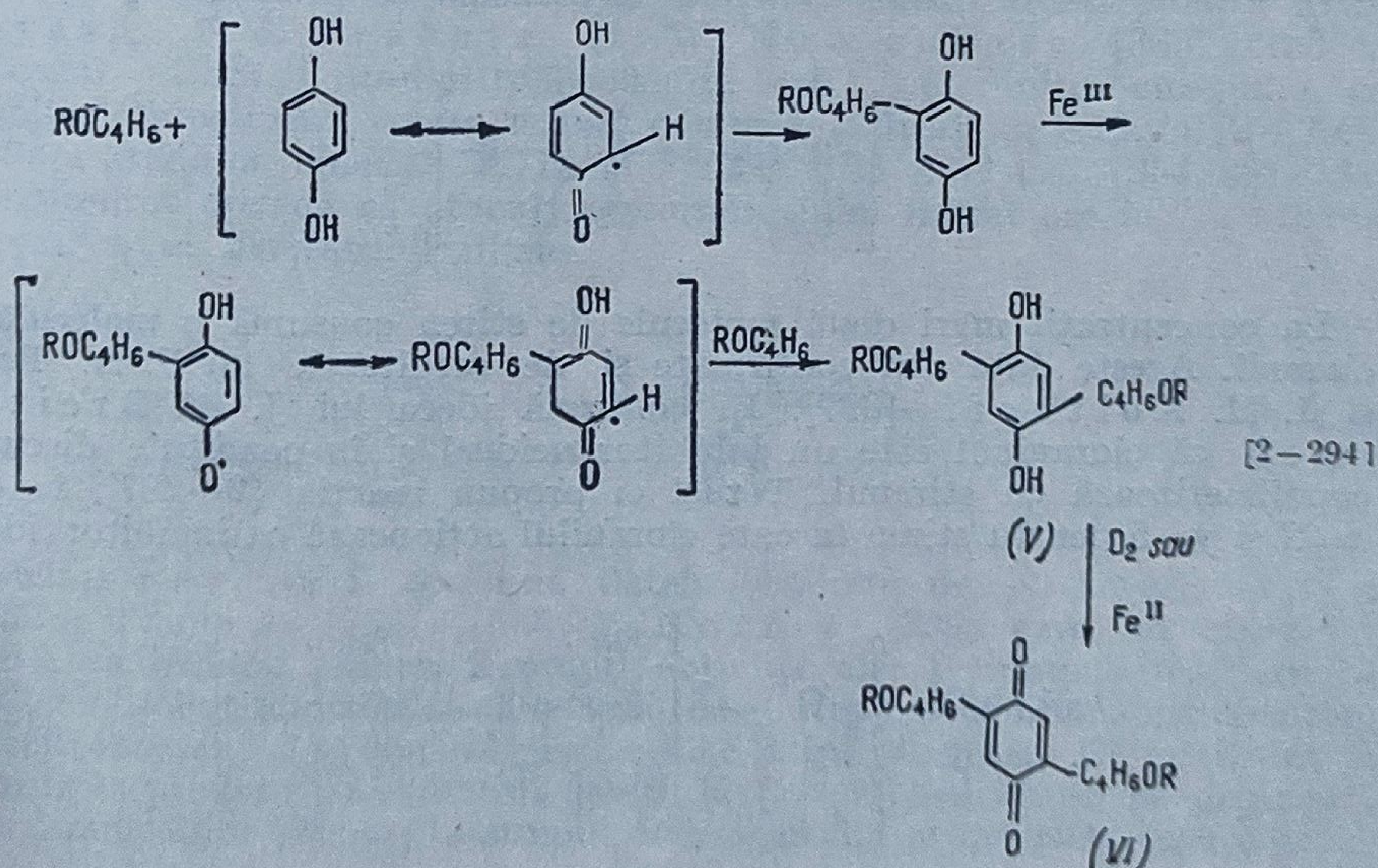


Se consideră că o moleculă de chinonă întrerupe două lanţuri cinetice întrucît dispare o moleculă de inhibitor pentru fiecare moleculă de iniţiator descompus.

În genere s-a constatat în cazul chinonelor că reacţia de substituţie la nucleu nu este cea principală, predominînd formarea dieterului hidrochinonei, dînd compuşi de forma:

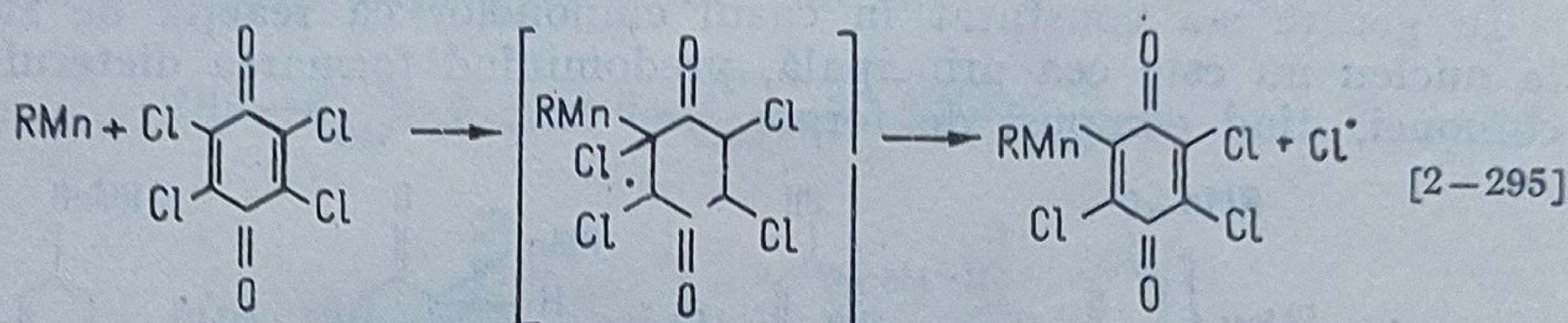


Totuşi M. S. Karash, F. Kawahara şi W. Nuclenberg [363] au găsit produsul (V) ca rezultat al reacţiei primare a chinonei cu butadiena în prezenţa terţiar-alchil-hidroperoxizilor şi $Fe^{(III)}$ şi au propus următoare schemă de reacţie:



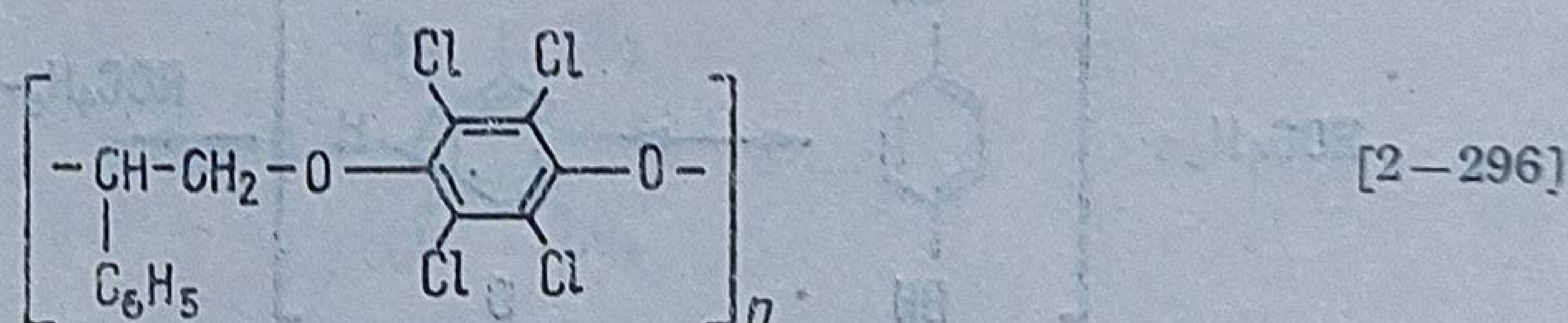
În timpul reacţiei şi a operaţiei de izolare compusul (V) este în mare parte oxidat de aer şi sărurile de fier prezente în soluţie trec în forma (VI). Substituţia la nucleu decurge în acest caz după un alt mecanism decît cel propus de C. C. Price. Cercetători japonezi subliniază că inhibitorul propriu-zis este hidrochinona şi stabilesc că pentru a fi eficace această substanţă cere prezenţa unui oxidant, iar chinonele a unui reducător. În orice caz şi aceşti autori arată că inhibitorul nu distruge direct sistemul iniţiator.

Un alt inhibitor experimentat, este 2,3,5,6 tetrabenzochinona sau cloranilul. Primul care a utilizat această substanţă a fost C. C. Price şi colab. [392, 393] privindu-l în special ca agent de transfer:



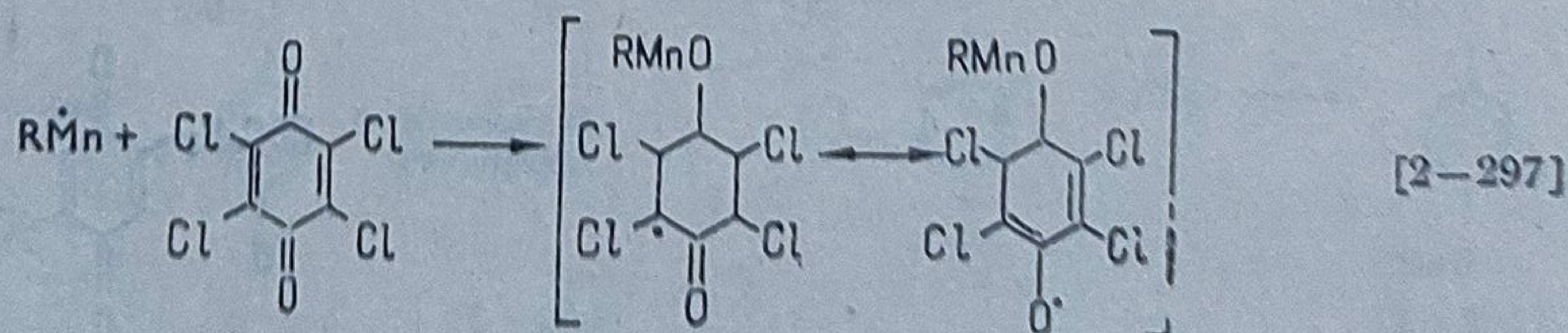
[2—295]

Ulterior s-a arătat că această reacţie se explică datorită utilizării în timpul polimerizării a unor concentraţii mari de iniţiator şi că în alte condiţii cloranilul poate fi un inhibitor eficace [395]. J. W. Breitenbach şi A. J. Renner utilizînd această substanţă la polimerizarea stirenului iniţiată de peroxidul de benzoil, găsesc inexplicabil mecanismul propus de C. C. Price. Ei arată că datorită efectului de inhibare, cloranilul copolimerizează cu stirenul, manifestînd o pronunţată tendinţă de întîrziere a polimerizării, polimerul rezultat avînd structura [396]:

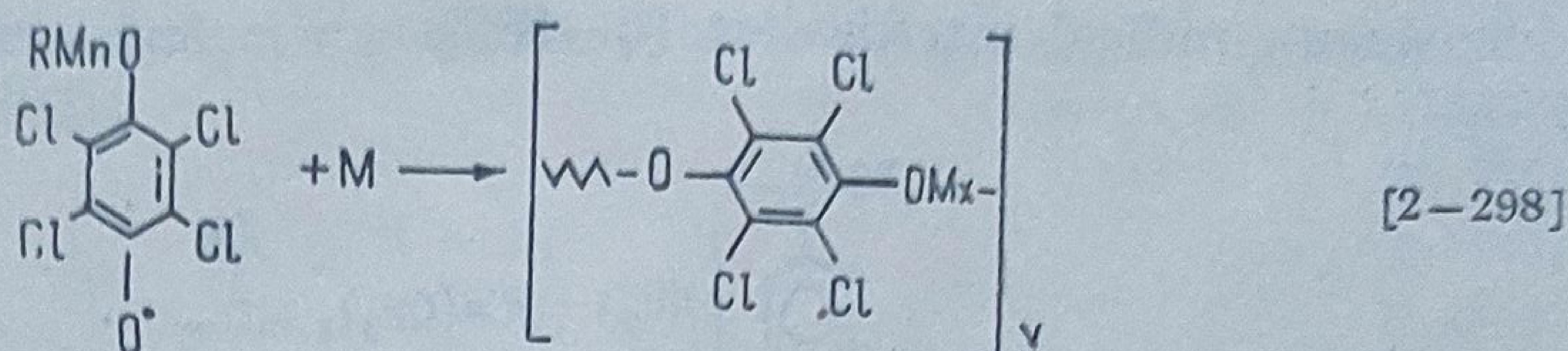


[2—296]

La concentraţii mari două molecule de stiren consumă o moleculă de cloranil. Aceste date sînt confirmate şi de rezultatele lui F. A. Bovey şi I. M. Kolthoff [397]. Ei confirmă ideea lui J. W. Breitenbach că cloraninul este un inhibitor neideal şi în condiţiile discutate copolimerizează cu stirenul. Totuşi ei propun reacţia [2—297], în care $x=2$ şi $y=5$ pentru stiren în care cloranilul acţionează ca inhibitor ideal:



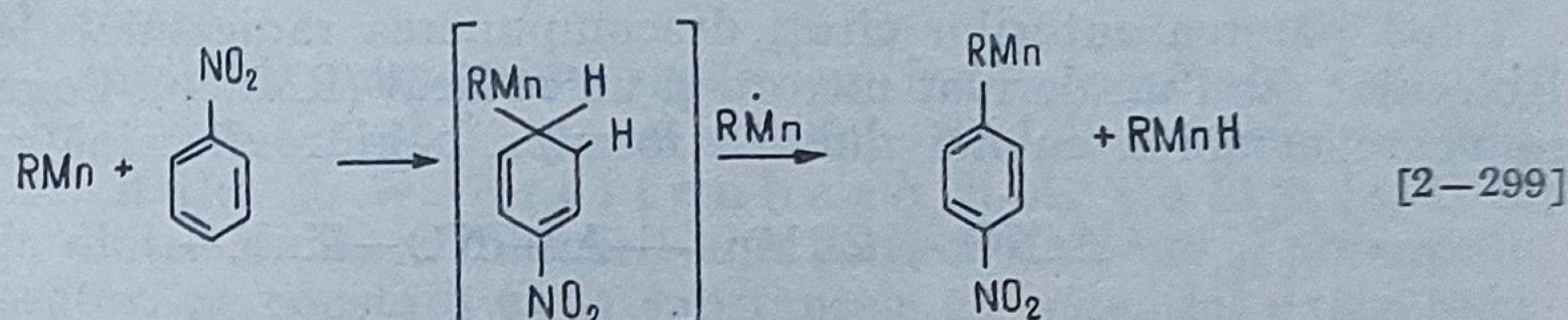
[2—297]



[2—298]

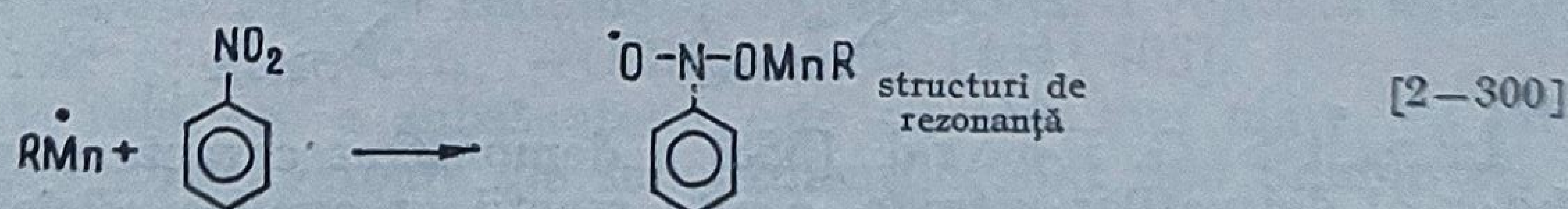
O altă clasă importantă de inhibitori de polimerizare o reprezintă compușii nitrici. Ei sînt însă mai puțin activi decît chinonele. Deși inhibă polimerizarea acetatului de vinil [354, 370] sînt puțin eficace în polimerizarea metacrilatului de metil [370] și deloc în cea a stirenului.

C. C. Price și D. A. Durham [360] au arătat că polistirenul format în prezența compușilor nitroaromatici conține azot, iar cînd se lucrează în soluții de nitrometan mecanismul de reacție propus este:



[2—299]

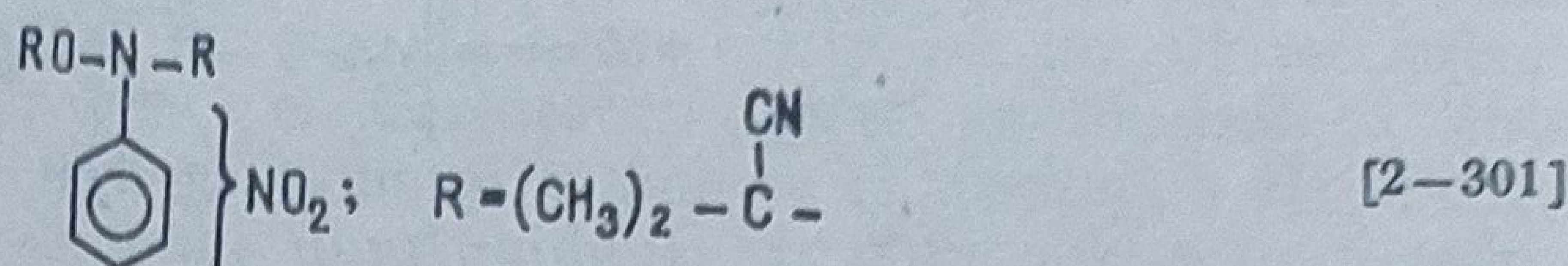
H. Mark și V. A. Tobolski [398] au arătat că substituția în nucleul benzenic, conform mecanismului propus de C. C. Price apare contrarie principiului de substituție ionică cu substituienți polari. M. S. Karash, F. Kawahara și W. Nuclenberg [363] cred că în cazul utilizării m-dinitrobenzenului sau 2,4 dinitrobenzenului ca inhibitori de polimerizare nu rezultă compușii indicați de ecuația [2—299]. În baza studiilor cinetice P. D. Barlett și colab. [354, 381 ,385] au prezentat dovada că atacul macroradicalului inițial are loc la atomul de oxigen al derivatului nitric:

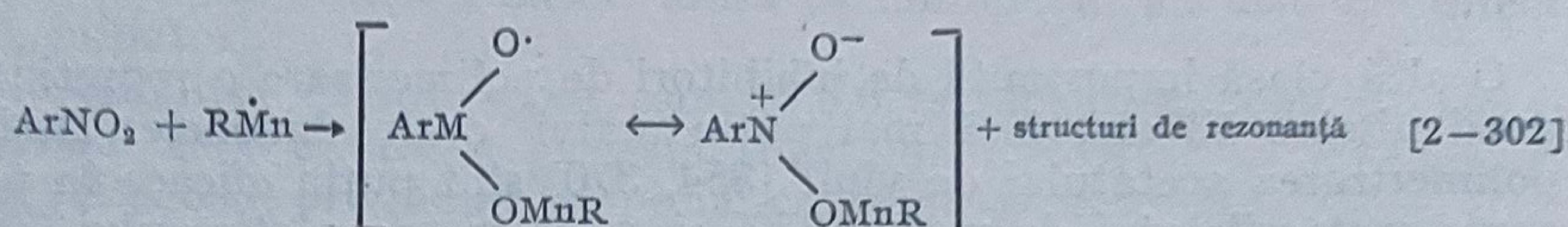


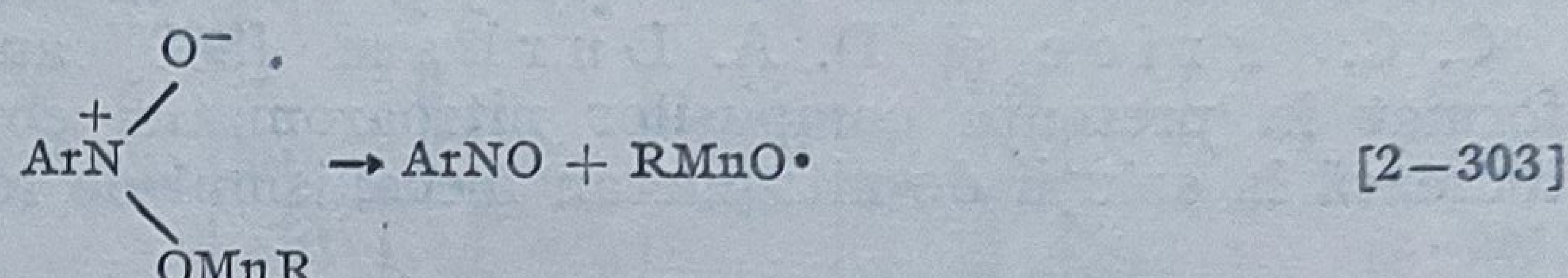
[2—300]

Același mecanism îl confirmă datele obținute de N. Ivamoto și O. Simamura [383] și W. P. Norris [399] care au examinat reacția radicalilor 2-ciano 2 propil obținuți din descompunerea termică a 22′ bis-izobutironitrilului cu o serie de derivați nitrici ca: nitrobenzen, *m*-dinitrobenzen, *o,p* dinitrobenzen, 1,3,5 trinitrobenzen. Ei au izolat și identificat produse cu structura generală [2—301] alcătuite pe principiul fixării radicalilor primari la atomul de oxigen din grupa NO_2 ,ceea ce con-

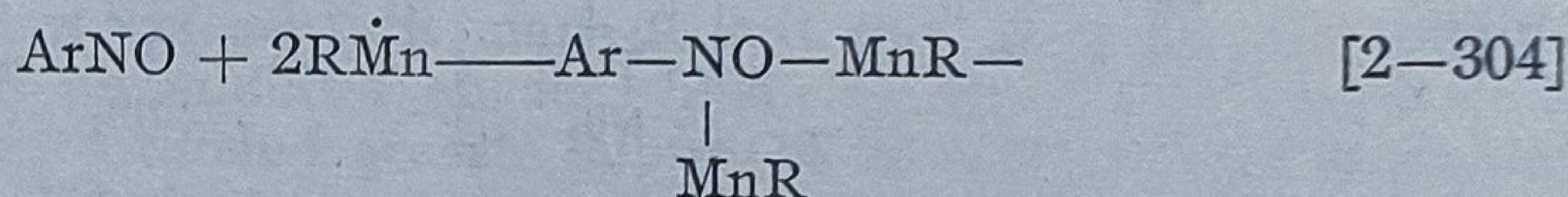
duce la un radical intermediar [2—302] care suferă următoarea descompunere:



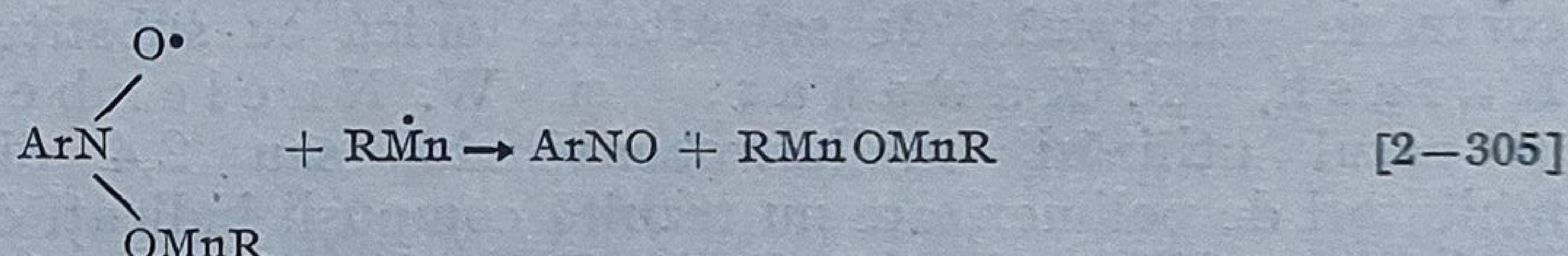




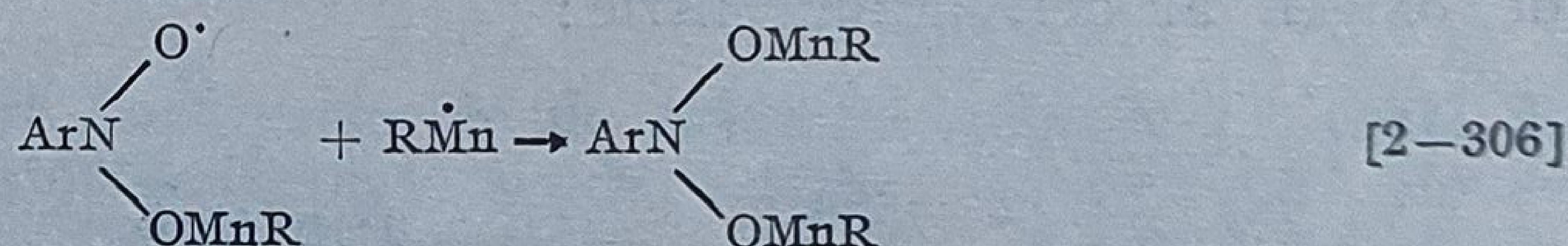
După părerea autorilor citaţi descompunerea radicalului decurge monomolecular dînd un derivat nitrozo şi un radical (RMnO·). Compusul nitrozo se poate combina cu doi radicali formînd o hidroxilamină trisubstituită:



G. S. Hammond şi P. D. Barlett consideră că descompunerea ar putea decurge şi bimolecular:



iar după F. Tüdős şi colab., reacţia ar fi:



Întrucît S. G. Foord [353] a demonstrat caracterul pronunţat inhibitor al derivaţilor nitrozo, aceste reacţii ar explica eficienţa ridicată de oprire a creşterii macroradicalilor de către derivaţii nitrici observată de G. S. Hammond.

În sfîrşit, mai menţionăm rolul de întîrzietori ai polimerizării radicalice manifestat de unii coloranţi redox [400]. R. M. Haines şi W. A. Waters [401] au arătat că aceştia (ex.: 2,6 diclor-fenolul, indofenolul, fenilindofenolul, albastrul de metilen, indigotetrasulfonatul de potasiu, etc.) sînt reduşi şi decoloraţi de către radicalii liberi rezultaţi prin descompunerea unor derivaţi azoalifatici. I. Kar şi B. M. Mandal, propun

următoarea schemă de reacție a coloranților redox prezenți într-un mediu de polimerizare [400]:



$$C \rightarrow 2C^{\cdot} \qquad [2-307]$$



$$C^{\cdot} + M \rightarrow M_1^{\cdot} \qquad [2-308]$$



$$M_1^{\cdot} + M \rightarrow M_2^{\cdot} \qquad [2-309]$$



$$M_x^{\cdot} + M^{\cdot} \rightarrow M_{x+1}^{\cdot} \qquad [2-310]$$



$$M_n^{\cdot} + M_m^{\cdot} \longrightarrow \begin{cases} P_{n+m} \\ P_n \therefore P_m \end{cases} \qquad [2-311]$$



$$M_n^{\cdot} + D \longrightarrow \begin{cases} P_n + HD^{\cdot} \\ M_nD^{\cdot} \end{cases} \qquad [2-312]$$

în care: C — inițiatorul; M — monomerul; $M_n^{\cdot}$ și P_n — macroradicali și respectiv polimer cu grad de polimerizare n; D — colorantul; $HD^{\cdot}$ — colorant radical rezultat prin transferul hidrogenului de la radicalul polimer la molecula de colorant; $M_nD^{\cdot}$ — radical cu reactivitate redusă incapabil de creștere ulterioară.

În domeniul inhibării numeroase studii au fost consacrate cercetării corelației dintre structura substanței și eficiența stabilizării macroradicalilor în creștere. Astfel J. W. Breitenbach și A. Fally [402] au cercetat relația dintre eficiența inhibării unei serii de chinone și potențialul lor oxido-reducător. Se constată că la substanțele cu potențial oxido-reducător superior 1,4-benzochinonei activitatea inhibitoare este mai pronunțată, dependența dintre cele două mărimi fiind liniară numai la derivații metilsubstituiți. Halochinonele spre exemplu, prezintă o activitate de inhibare mult crescută comparativ cu potențialul oxido-reducător ce le caracterizează. Această comportare diferențiată se explică prin aceea că nu toate chinonele produc inhibarea după același mecanism [370].

E. Tüdös și colab. [382] subliniază că activitatea de inhibare a chinonelor depinde de fapt de mai mulți factori și anume: de potențialul redox, de coeficientul stoiechiometric, de numărul și mărimea substituienților (Tabela 79). *Coeficientul stoichiometric fiind definit ca număr de radicali dezactivați de o moleculă de inhibitor* [352]. S-a găsit de asemenea că valoarea *constantei de inhibare* caracteristică derivaților nitrici *meta*-și *parasubstituți* se supune legii lui Hammet [403] atunci cînd volumul substituienților este mic ($-H$, $-CH_3$, $-OCH_3$, $-Cl$) [404, 405].

Capacitatea de inhibare a substanțelor este cu atît mai mare, cu cît proprietățile electronoatrăgătoare ale substituienților sînt mai pronunțate.

Această activitate de inhibare se caracterizează de obicei prin valoarea constantei de inhibare, rezultată din relația:

$$\frac{d[I]}{d[M]} = \frac{k_{2i}}{k_2} \frac{[I]}{[M]} \qquad [2-313]$$

în care:

[I] — concentrația inhibitorului; [M] — concentrația monomerului; k_{2i} — constanta vitezei de inhibare; k_2 — constanta vitezei de creștere; *raportul* k_{2i}/k_2 fiind cunoscut sub denumirea de *constanta inhibării*.

Tabela 79

Efectul substituienţilor asupra proprietăţilor de inhibare ale trinitrobenzenului simetric substituit [404]

Substituientul	Constanta vitezei de inhibare / Constanta vitezei de iniţiere
$-NH_2$	11,8
$-CH_3$	14,6
$-OCH_3$	20,3
$-COOC_2H_5$	57,2
$-Cl$	58,7
$-H$	64,2
$-OH$	211

Cîteva valori utile pentru compararea eficienţei diferiţilor inhibitori, în raport reciproc, sau cu monomerii, rezultă din tabela 80. Se observă spre exemplu că benzochinona şi cloranilul sînt inhibitori mai eficaci în polimerizarea stirenului decît în cea a metacrilatului de metil.

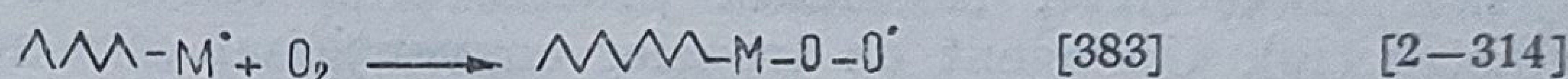
Tabela 80

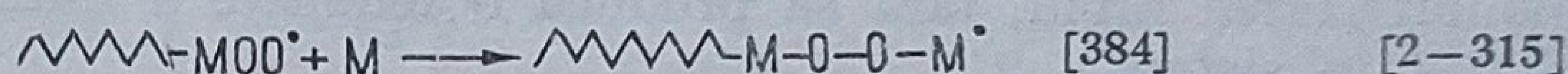
Constantele de inhibare pentru cîţiva monomeri polimerizaţi la ~45°C [404]

Monomerul	Inhibitorul	k_2/k_1	Trimiterea bibliografică
Acetat de vinil	Dinitroduren	1,25	[354]
	Nitrobenzen	19	
	4-nitrotoluen	20	
	Tetrametilbenzochinonă	45	
	1,2 dinitrobenzen	96	
	1,3 dinitrobenzen	105	
	1,4 dinitrobenzen	267	
	1,3,5 trinitrobenzen	890	
Metacrilat de metil	1,4 ciclohexadiendionă	5,5	[361]
	Cloranil	0,26	
	1,3,5 trinitrobenzen	0,05	
	1,3 dinitrobenzen	0,0048	
	4-nitrotoluen	mic, nemăsurabil	
	Difenilamină	mic, nemăsurabil	
Stiren	Cloranil	950	[370, 409]
	1,4 ciclohexadiendionă	566	
	2 metilbenzochinonă	210	
	2,5 dimetilbenzochinonă	43	
	Trimetilbenzochinonă	26	
	Tetrametilbenzochinonă	0,67	

În afară de inhibitorii discutaţi atenţie specială, prin natura comportării sale, prezintă oxigenul. Acesta în funcţie de monomerul folosit şi de unele condiţii de lucru poate determina efecte diferite-catalitice sau de inhibare. Prezenţa sa, explică spre exemplu, perioada de inducţie observată în toate cazurile cînd polimerizarea decurge în aer [406], accelerarea importantă a polimerizării termice a stirenului [407], sau dimpotrivă reducerea sensibilă a vitezei de reacţie în cazul acetatului de vinil [408]. Rezultate asemănătoare s-au notat pentru fotopolimerizarea acestor monomeri [409].

Se consideră că radicalii carbonului reacţionează în genere foarte uşor cu oxigenul transformîndu-se în radicali peroxi, capabili să adiţioneze monomeri regenerînd un lanţ normal:





Viteza acestor reacţii, depinde fără îndoială de natura monomerului şi valoarea temperaturii.

2.5.6.5. Reacţia de transfer de lanţ

Efectul diminuării masei moleculare în polimerizarea radicalică, provocat de existenţa solventului în mediul de reacţie este cunoscut de mulţi ani. În 1937 P. J. Flory a sugerat că acest fenomen poate fi explicat prin mecanisme radicalice, concretizate în reacţii de tipul [410]:





unde: M — monomerul vinilic; S—X — molecula de solvent, conţinînd gruparea X mobilă, putînd fi însuşită de către radical.

Se constată că *rezultatul reacţiei este un polimer inactiv şi un nou radical, a cărui reactivitate hotărăşte sensul reacţiilor ulterioare: dacă este încă suficient de activ, se iniţiază un nou lanţ prin adăugarea succesivă a moleculelor de monomer.* În cazul cînd viteza de adiţie a monomerului la *solvent-radicalul* format este suficient de rapidă nu se constată modificări sensibile în viteza globală de polimerizare. De obicei, *prezenţa agenţilor de transfer de lanţ determină reducerea vitezei de polimerizare; nu există pînă în prezent în literatura de specialitate un exemplu bine documentat, care să dovedească efectul contrar, de creştere a vitezei de polimerizare în prezenţa unui agent de transfer.*

În genere, mecanismul transferului de lanţ în polimerizarea radicalică este descris prin următoarele ecuaţii:





A—B— agentul de transfer de lanţ, A — un atom de halogen sau hidrogen ; P_n — lanţ macromolecular ce a suferit întreruperea ; B· — radical, capabil în unele cazuri să reiniţieze polimerizarea.

După observaţia menţionată de P. J. Flory s-a constatat că transferul de lanţ poate fi efectuat nu numai de solvent ci şi de monomer, iniţiator, polimer, sau un alt substrat în mediul de reacţie.

Efectul transferului, asupra desfăşurării ulterioare a polimerizării depinde de reactivitatea radicalului B•. Dacă acesta este stabil şi nu va fi capabil de iniţiere, AB va juca rolul unui întîrzietor. Cînd reiniţierea este posibilă, dar decurge foarte lent, se produce o acumulare în radicali B•. În acest caz ei vor participa la reacţii de întrerupere fie cu ei înşişi, fie cu macroradicalii în creştere. Asemenea procese sînt denumite *transfer degradativ* (distructiv). Un agent de transfer convenţional este acela care reiniţiază polimerizarea rapid, fără să producă o reducere a numărului de radicali activi în sistem.

Se consideră că viteza reacţiei de polimerizare în prezenţa agenţilor de transfer de lanţ, tinde către o valoare maximă, care se atinge doar în absenţa lor. Este de presupus, că adiţia primei unităţi structurale, sau a primelor două, se realizează rapid, după care viteza de reacţie devine o funcţie exclusivă a naturii radicalului monomer, cel provenit din agentul de transfer nemaiavînd însemnătate [153]. Intotdeauna însă, masa moleculară a polimerului produs în prezenţa agenţilor de transfer este mai mică, decît cea realizată în absenţa acestora.

Datele din literatură, cuprind relaţii bine determinate între gradul de polimerizare şi transferul de lanţ [411—412]. În 1943, trei grupe distincte de cercetători au izbutit să trateze cantitativ acest proces [413—415]. Astfel, F. R. Mayo [413] a studiat polimerizarea stirenului în prezenţa tetraclorurii de carbon. Corelînd datele sale cu ale altor cercetători, el a arătat că există o constantă de transfer de lanţ, definită prin raportul vitezelor de transfer şi propagare, care depinde de gradul de polimerizare, prin următoarea relaţie :

$$1/\overline{GP} = C_T[S]/[M] + 1/\overline{GP}_0 \qquad [2-320]$$

în care :

$\overline{GP}$ şi $\overline{GP}_0$ — gradele de polimerizare în prezenţa şi absenţa agentului de transfer de lanţ ; $[S]$ şi $[M]$ respectiv concentraţiile agentului de transfer şi monomerului ; C_T — constanta de transfer.

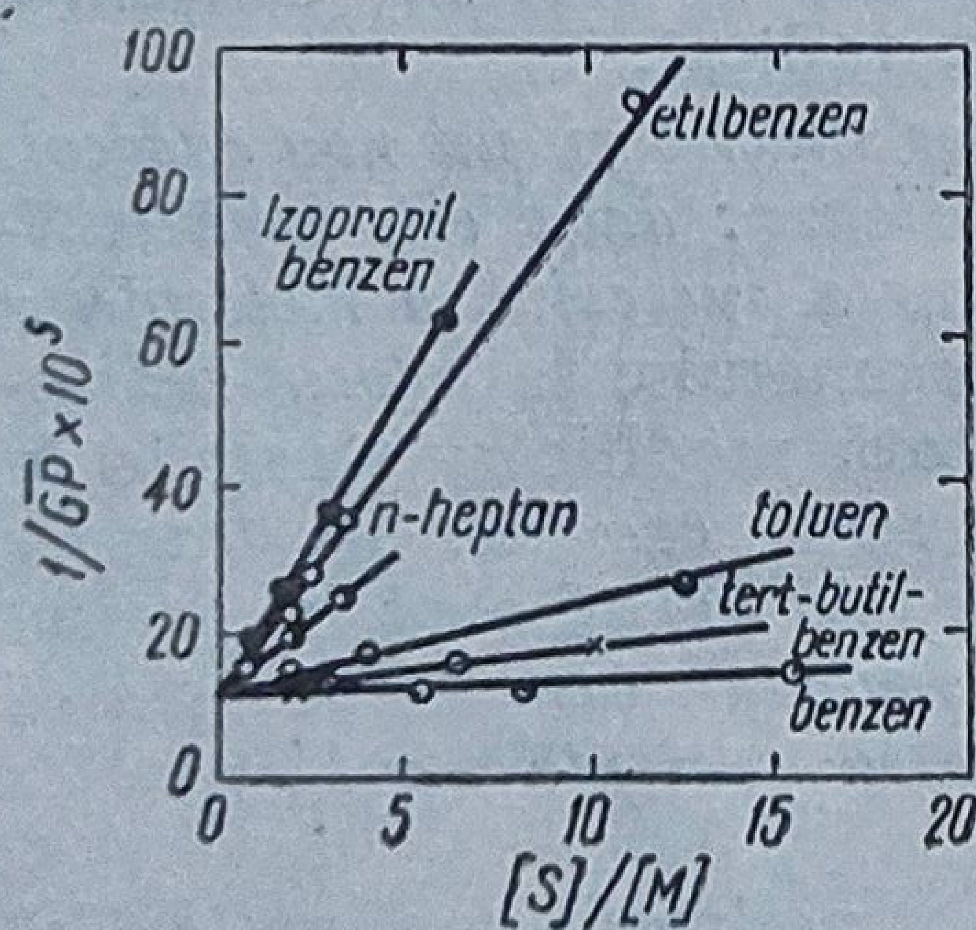


Fig. 60 Dependenţa gradului de polimerizare de transferul de lanţ, $1/\overline{GP}$ în funcţie [S]/[M], în cazul polimerizării termice a stirenului la 60°C [416]

În reprezentarea $1/\overline{GP}$ — $[S]/[M]$, panta dreptei reprezintă desigur constanta de transfer de lanţ $[k_{2t})$ (Fig. 60). Spre a obţine produse valoroase, în aceste condiţii, trebuie ca reacţia de polimerizare să se oprească la conversii mici, astfel ca raportul concentraţiilor solvent-monomer să rămînă practic

neschimbat. Evident, pe măsură ce k_{2t} crește, gradul de polimerizare scade.

Ecuația [2—320] este satisfăcătoare atunci cînd constanta de transfer se caracterizează prin valori mai mici decît 5 ; în cazul agenților de transfer mai activi o relație convenabilă este:

$$C_T = (\mathrm{d}\log[S])/[\mathrm{d}\log[M]) \qquad [2-321]$$

k_{2t} se obține de această dată din vitezele relative ale disparitiei agentului de transfer de lanț și monomerului [415].

Teoria proceselor de transfer de lanț a fost extinsă de către T. Alfrey Jr. și V. Hardy [417] la sistemele conținînd mai mult decît un singur monomer. Din tabela 81 rezultă că monomerul poate îndeplini rol de agent de transfer în polimerizare.

Tabela 81

Constantele de transfer de lanț pentru cîțiva monomeri [416]

Monomerul	$M \cdot 10^5$	Temperatura °C	Trimiterea bibliografică
Stiren	6,0	60	[328, 418]
Metacrilat de metil	0,7	60	[419]
Acetat de vinil	21	60	[420]

Datele din literatură atestă desfășurarea transferului de lanț pe mai multe căi, în funcție de *natura agentului* care-l determină : *solvent, inițiator, monomer, polimer*.

Transferul către solvent a fost deja amintit. Cel *către inițiator* a fost observat, în cîteva cazuri de polimerizare inițiată cu diariloxiperoxizi, hidroperoxizi, derivați cu sulf sau combinații azo. Acesta este o formă a *descompunerii induse a inițiatorului*, care conduce la încorporarea fragmentului de inițiator în polimer, în măsură mult mai mare decît în cazul simplei inițieri. Pentru obținerea simultană a valorilor reale ale *vitezei de inițiere și constantei de transfer către inițiator*, J. C. Bevington, a aplicat *tehnica calculului cu trasori* [421]. Principial, aceasta implică măsurarea vitezei de legare a resturilor inițiatorului la polimer, în funcție de viteza totală a inițierii care se modifică prin introducerea unui al doilea inițiator marcat. Viteza reală de inițiere rezultă din reprezentarea grafică a dependenței vitezei de fixare a resturilor de inițiator, de cea de polimerizare, fiind dată de tăietura dreptei astfel obținute, cînd viteza de polimerizare e nulă. Constanta reacției de transfer către inițiator rezultă din panta dreptei. Z. Laita [423] a folosit o metodă similară, utilizînd fotosensibilizatori, ceea ce necesită însă măsurători ale masei moleculare a polimerilor.

Transferul către inițiatori a fost semnalat de numeroși cercetători. Astfel W. Cooper, a dovedit creșterea constantei de transfer în cazul folosirii ca inițiator a peroxizilor caracterizați prin substituenți electronoacceptori în poziția *para* [422]. În cazul utilizării peroxizilor ca inițiatori, transferul

se explică prin scindarea radicalilor peroxi, iar în cel al hidroperoxizilor prin eliberarea atomului de *hidrogen labil.* Alţi iniţiatori cercetaţi sînt azopropanul [423], diazoaminobenzen [424], disulfuri de tetraalchiltiuran [425], la care transferul este însoţit de *efecte de întîrziere.*

Posibilitatea *transferului către monomer şi polimer* este prezentă practic în toate sistemele de polimerizare. În timp ce primul tip este un caz normal de transfer, cel de al doilea, bazat de obicei pe smulgerea unui atom de hidrogen de pe un lanţ macromolecular, imprimă particularităţi structurale compusului final. *Centrul activ*, formîndu-se undeva de-a lungul *catenei polimere* (în punctul din care a fost extras hidrogenul), în condiţiile reiniţierii nu mai furnizează structuri liniare ci ramificate.

Transferul către monomer, trebuie luat în considerare la toate gradele de conversie şi se realizează de obicei prin ruperea unui atom de hidrogen din monomer provocată de macroradicalul în creştere.

În unele cazuri, spre exemplu al acetatului de alil [426] şi izopropenil [427] cînd transferul către macroradical este stabilizat prin rezonanţă, efectul acestei reacţii este de întîrziere. În cazul monomerilor — metilsubstituiţi, transferul se produce probabil pe seama unui atom de hidrogen din grupa metil, obţinîndu-se un radical mai stabil.

Importanţa reacţiei de transfer către polimer creşte odată cu creşterea *gradului de conversie*, deci pe măsură ce concentraţia în polimer este mai mare în mediul de reacţie.

Un exemplu tipic de transfer către polimer este cel ce apare în timpul polimerizării acetatului de vinil. El se realizează în acest caz prin intermediul grupelor acetil. Se obţin astfel, lanţuri lungi, ramificate, fixate la polimer prin *legături esterice*, care pot fi îndepărtate numai prin hidroliză. Prezenţa lanţurilor scurte, ramificate, în polimeri ca polietenă [428], poli(acetat de vinil) [429], se explică prin transfer de lanţ intramolecular. Acesta nu este condiţionat de prezenţa *polimerului inactiv* ("mort") şi se poate manifesta la toate gradele de conversie. Viteza procesului depinde de reactivitatea grupelor finale [430] sau a grupelor active din lanţ [431]. Estimarea constantelor de transfer către polimer se realizează prin folosirea modelelor [432] sau prin tehnici avînd la bază izotopi marcaţi [433, 444]. În genere se pare că valorile constantelor de transfer către polimer şi monomer sînt apropiate.

Transferul de lanţ, în polimerizarea radicalică, este influienţat de o serie de factori ca: *temperatura, presiunea, concentraţia reactanţilor*. Se pare totuşi, că valoarea constantei de transfer (C_T), reprezentînd raportul vitezelor de transfer de lanţ (k_{2t}) şi de propagare (k_2) este puţin afectată de temperatură, căci vitezele ambelor reacţii ce o condiţionează cresc pe măsura creşterii temperaturii. În cazul unor agenţi de transfer de lanţ, puţin eficienţi, *temperatura* poate avea totuşi un rol important. Aceasta rezultă din faptul că variaţia constantei vitezei de propagare cu temperatura este mai lentă decît cea a constantei vitezei de transfer. Dimpotrivă în prezenţa agenţilor foarte activi, de natura mercaptanilor, variaţia vitezei de transfer cu temperatura este extrem de lentă, comparativ cu cea a vitezei de propagare, pentru cei mai mulţi dintre monomeri. În consecinţă, în

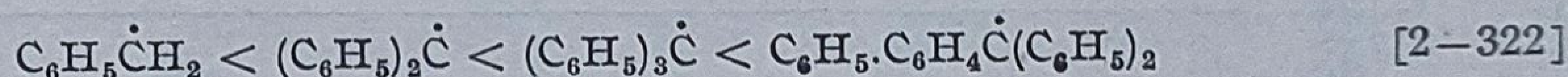
acest caz, constanta vitezei de transfer scade puternic pe măsura creşterii temperaturii.

Un alt factor important, ce influenţează reacţia de transfer de lanţ, este *raportul monomer/solvent*. C. Walling şi J. Pellon [430] au găsit totuşi în studiile lor, asupra polimerizării stirenului în prezenţa tetraclorurii de carbon, privind activitatea presiunii asupra monomerilor lichizi şi telomerilor, că nu există un efect important al acestui factor asupra transferului de lanţ.

În cazul olefinelor gazoase, a etilenei spre exemplu, se observă că lungimea medie a lanţurilor, în prezenţa *telomerilor*, creşte pe măsura ridicării corespunzătoare a presiunii. Acest efect trebuie considerat însă în principal drept consecinţa măririi concentraţiei monomerului şi mai puţin a presiunii ca atare.

Ca şi în cazul monomerilor, elementele care influenţează capacitatea unui agent de transfer de lanţ, de a reacţiona cu un macroradical, sînt *efectul de conjugare* (rezonanţă), *polaritatea* şi *factorii sterici*.

Stabilitatea unui radical telomer va fi crescută prin rezonanţă, efectele polarităţii fiind de asemenea importante. În general, vorbind, agenţii de transfer de lanţ cu reactivitatea cea mai mare sînt cei ce prezintă structuri conjugate. În acest caz, electronul neîmperecheat al macroradicalilor în creştere intră în conjugare cu dublele legături ale agentului de transfer. Acest fenomen, poate fi ilustrat de următoarea serie, alcătuită în ordinea stabilităţii radicalilor faţă de procesul de smulgere a atomului de hidrogen:



$$C_6H_5\dot{C}H_2 < (C_6H_5)_2\dot{C} < (C_6H_5)_3\dot{C} < C_6H_5.C_6H_4\dot{C}(C_6H_5)_2 \qquad [2-322]$$

În cazul radicalilor alchilici, ordinea este:



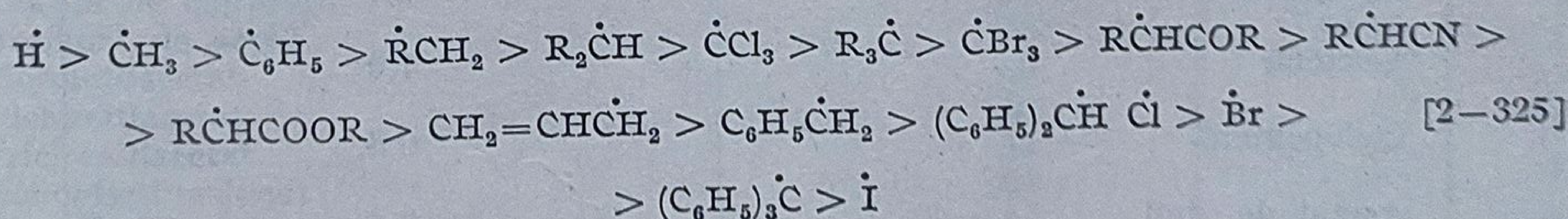
$$R_3\dot{C} < R_2\dot{C}H < R\dot{C}H_2 \qquad [2-323]$$

Spre a stabili o ordine a reactivităţii caracterizînd diverşi radicali, s-au luat în considerare diferite efecte, plecînd de la reacţia globală de schimb specific:



$$R^{\bullet} + XY \rightarrow RX + Y^{\bullet} \qquad [2-324]$$

se obţine următorul rezultat:



$$\dot{H} > \dot{C}H_3 > \dot{C}_6H_5 > R\dot{C}H_2 > R_2\dot{C}H > \dot{C}Cl_3 > R_3\dot{C} > \dot{C}Br_3 > R\dot{C}HCOR > R\dot{C}HCN >$$
$$> R\dot{C}HCOOR > CH_2{=}CH\dot{C}H_2 > C_6H_5\dot{C}H_2 > (C_6H_5)_2\dot{C}H\ \dot{C}l > \dot{B}r > \qquad [2-325]$$
$$> (C_6H_5)_3\dot{C} > \dot{I}$$

Desigur radicalul cel mai stabil manifestă reactivitatea cea mai redusă în iniţierea unui nou lanţ.

O clasă de agenţi de transfer, ce merită o tratare aparte este cea a derivaţilor de tip alilic.

Reacţia de creştere, care la majoritatea monomerilor conduce în mod normal la produse cu mase moleculare mari, efectuată în prezenţa derivaţilor alilici, se produce cu transfer de lanţ, constînd în îndepărtarea unui

hidrogen dintr-o grupă $-CH_2-$. Radicalul alilic format este deosebit de stabil, determinînd practic întreruperea lanţului. N. G. Gaylord [431] a cercetat ordinea reactivităţii diferiţilor monomeri alilici, determinînd fracţia efectivă furnizată de transferul de lanţ.

Într-un alt studiu F. M. Lewis şi F. R. Mayo [432] au arătat că reacţia de polimerizare a monomerilor alilici în prezenţa $CHCl_3$ şi CCl_4 produce compuşi macromoleculari conţinînd una pînă la maxim 3 unităţi structurale.

În tabela 82, alcătuită în baza datelor lui M. S. Karasch şi colab. [433], se compară reactivitatea diferiţilor compuşi vinilici faţă de radicalii triclormetil, rezultaţi prin descompunerea bromtriclormetanului. Tabelele 83 şi 84, cuprind constantele de transfer pentru diferiţi compuşi în raport cu macroradicalii stirenului şi metacrilatului de metil [434]. În sfîrşit, tabela 85 prezintă o comparaţie a constantelor de transfer de lanţ, caracteristice polimerizării radicalice a diferiţilor monomeri în prezenţa unor agenţi de transfer selectaţi.

Tabela 82

Reactivitatea relativă a cîtorva monomeri stabilită în raport cu radicalii triclormetil [156]

Olefine	Reactivitatea relativă +)
Stiren	100
Butadienă	18
Ciclopentadienă	4,5
Ciclohexadienă	4,0
Inden	3,0
Clorură de metalil	1,6
β-metilstiren	1,1
1-octenă	1,0
Ciclopentenă	0,8
Acetat de vinil	0,8
Alilbenzen	0,7
Clorură de alil	0,5
Ciclohexenă	0,2

* Drept etalon s-a considerat 1-octena

Tabela 83

Constantele de transfer de lanț în raport cu macroradicalii polistirenului [156]

Molecula	Temperatura °C	c × 10
1	2	3
Clorură de *n*-butil	60	0,04
Clorură de *i*-butil	60	1,41
Clorură de *sec*-butil	60	1,2*
Bromură de *n*-butil	60	0,06
Iodură de *n*-butil	60	1,85
Clorură de *n*-amil	60	0,44
Clorură de metalil	60	24,0
Diclorură de metilen	60	0,15
Diclorură de metilen	80	9,5
Diclorură de metilen	100	11,8
Diiodură de metilen	60**	710
Dibromură de metilen	60**	110
Diclorură de etilen	80	9,8
Bis(cloretil)formal	80	6
1,4 diclorbutenă-2	80	51
Dibromstiren	60**	1950
Dibromură de stilben	60**	3020
Clorbenzen	80	1,5
o-diclorbenzen	80	3,4
Dibromură de p-xilen	40**	150
Clorură de benzil	60	1,56
Clorură de benzal	60	50
Triclorbenzen	60	57,5
Eter metilbenzilic	68	6
Eter *p*-clor benziletilic	68	4
Eter *p*-brom benzilmetilic	18	6
Eter *p*-cianobenzilmetilic	68	20
Cloroform	60	0,5
Tetraclorură de carbon	60	92
Tetraclorură de carbon	100	185
Tetrabromură de carbon	60	13600
Acid cloracetic	68	200
Acid bromacetic	68	300
Acid iodacetic	68	8000
Acid tricloracetic	60	66
Clorură de cloracetil	60*	3300
Bromură de acetil	60*	8600*
Clormetilacetat	60	0,3
Dicloretilacetat	60	1,3
Tricloretilacetat	60	65
Diclordietilmalonat	60	30
Bromdietilmalonat	60	700
Dibromdietilmalonat	60	12000
Dietilmalonat	60	0,47
Acid propionic	60	0,05
Acid fenilacetic	60	6,0

* Valori nesigure

** Polimerizare termică, restul inițiați cu peroxid de benzoil

Tabela 83 (continuare)

1	2	3
Anhidridă acetică	60	0,7
Aldehidă butirică	60	5,7
Acetonă	80	4,1
Metiletilcetonă	80	5,0
Ciclohexanonă	60	40
Benzoină	80	7,9
Dibenzoilmetan	60	7
Alcool izopropilic	100	1,7
Alcool butilic	10	0,06
Alcool terţiar butilic	100	0,55
Alcool alilic	10	45
Alcool propargilic	10	7,0
Hidrochinonă	10	3,6
Acetoximă	10	2,2
Acetonitril	10	0,44
2-metil propionitril	100	2,7
n-butilamină	60	0,5
Anilină	60	2,0
Piperidină	60	1,0
Piridină	60	0,6
1,4 dioxan	60	0*
Benzen	60**	0,018
Toluen	60**	0,125
Etilbenzen	60**	0,67
Izopropilbenzen	60**	0,82
Terţiar-butilbenzen	60**	0,06
Difenil metan	60**	2,53

Tabela 84

Constantele de transfer de lanţ în raport cu macroradicalii metacrilatului de metil [153]

Molecula	Temperatura °C	$c \times 10^4$
Clorură de *n*-butil	80	1,2
Clorură de benzoil	60	4,2
Clorbenzen	80	0,2
Clorură de metilen	80	0,22
Clorură de etilen	80	0,76
Clorură de propilen	80	0,68
Cloroform	80	1,4
1, 1, 1 tricloretan	80	0,6
Tetracloretan simetric	80	0,2
Tetraclorură de carbon	60	27000
Tetrabromură de carbon	80	0,24
Acid acetic	80	0,24
Acetat de etil	80	0,9
Acid izobutiric	80	0,23
Acetonă	80	0,23
Metil etil cetonă	80	0,27

Tabela 84 (continuare)

Molecula	Temperatura °C	$c \times 10^4$
Metilizobutilcetonă	80	0,7
Alcool izopropilic	80	1,8
Alcool normal butilic	80	1,9
Alcool izobutilic	80	0,25
Alcool butilic secundar	80	0,25
Alcool butilic terțiar	80	0,85
Dioxan	80	0,10
Benzen	80	0,22
Toluen	80	0,075
Etilbenzen	80	0,53
Izopropilbenzen	80	1,35
Terțiarbutilbenzen	80	1,9
Ciclohexan	80	0,1
Metilciclohexan	80	0,2
Izopropilmercaptan	60	3800
n-butilmercaptan	60	6600
n-amilmercaptan	100	8000
Tiofenol	60	27000
2-Hidroxietilmercaptan	60	1800
Carboximetilmercaptan	60	6300

Tabela 85

Compararea constantelor de transfer de lanț ($c \times 10^4$) pentru monomeri vinilici și cîțiva agenți de transfer de lanț selectați [156]

Agentul de transfer	Stiren	Metacrilat de metil a)	Nitril acrilic b)	Acetat de etil c)	Acrilat de metil d)	Acetat de vinil e)
Ciclohexan	0,024 f)	0,010	206	0,61	1,2	6,6
Benzen	0,018 f)	0,075	2,5	0,27	0,45	3,0
Toluen	0,125 f)	0,525	5,8	1,84	2,7	21,0
Clorbenzen	1,5 g)	0,20	0,74	—	0,52	8,25
Acetonă	4,1 g)	0,225	1,13	0,27	1,1	112,5
Cloroform	0,5 f)	—	5,6	1,57	2,5	—
Tetraclorură de carbon	92	1,4	5,6	1,57	2,5	—
Dimetil-anilină i)	53	4,30	1040	380 j)	—	—
Tetrabromură de carbon l)	22000	2700	900	—	4100	390000
n-Butil-mercaptan n)	220000	6700	—	—	16000	4800

a) la 80°C; b) 60°C; c) Toluen, cloroform și tetraclorură de carbon la 70°C și 60°C; d) la 80°C; e) 60°C; f) 60°C; g) 80°C; h) 60°C; i) 50°C; j) 50°C; valoarea pentru butil-acrilat; l) la 60°C; m) la 100°C, valoarea pentru metacrilonitril; n) la 60°C.

74–90

2.5.7. Cinetica polimerizării radicalice în sisteme omogene

2.5.7.1. Caracterizarea generală a cineticii polimerizării radicalice

Cinetica unei reacţii chimice reprezintă desigur unul dintre cele mai importante aspecte ale desfăşurării sale. În cazul proceselor de polimerizare aceasta capătă o semnificaţie deosebită, comparativ cu cea caracteristică reacţiilor obişnuite. Ea implică astfel, alături de stabilirea vitezei şi ordinului de reacţie, particularităţi specifice ca evaluarea maselor moleculare medii, a distribuţiei acestora, etc.

Înţelegerea esenţei proceselor de polimerizare radicalică a fost legată în principal de recunoaşterea caracterului înlănţuit al acestei reacţii. În anul 1930 A. Vernon şi H. Taylor au arătat [435] că randamentul cuantic al fotopolimerizării acetatului de vinil este de ordinul 10^3, dovedind caracterul radicalic al acestei reacţii. N. N. Semenov [436] în lucrarea sa ,,*Reacţii în lanţ*'', apărută în anul 1934 tratează polimerizarea ca model de reacţie înlănţuită.

Recunoaşterea mecanismului înlănţuit al polimerizării a impus imediat necesitatea studiului reacţiilor elementare ale acestui proces, cinetica devenind una dintre metodele principale ale cercetării mecanismului polimerizării.

În lucrările mai vechi, referitoare la cinetica polimerizării, autorii semnalau existenţa unor perioade de inducţie importante, constînd în faptul că în stadiul său iniţial reacţia se desfăşura extrem de lent, uneori neobservabil, dar cu viteză în continuă creştere. Valori constante ale vitezei de polimerizare sau nu se atingeau deloc, sau se obţineau doar la grade mari de transformare, (spre exemplu după consumarea a 10—20% din monomer).

Pînă la sfîrşitul anului 1930 perioada de inducţie era privită ca o particularitate caracteristică procesului de polimerizare, pusă fie pe seama vitezei mici de formare a ,,*centrilor activi*'' sau a vitezei lor reduse de stabilizare. Această reprezentare echivalează cu presupunerea că în timpul polimerizării concentraţia staţionară a centrelor active sau nu se instaurează, sau se atinge abia după ce o parte importantă din monomer a polimerizat.

În laboratoarele lui G. Schulz şi S. S. Medvedev [437, 438] s-au efectuat experienţe care au permis presupunerea că polimerizarea decurge fără perioade de inducţie importante, doar în cîteva cazuri particulare. Metodica utilizată în aceste lucrări nu a permis însă urmărirea cineticii de reacţie chiar din ,,*momentul zero*''. Acest ,,*moment zero*'' n-a putut fi cu precizie fixat, căci polimerizarea s-a iniţiat fie pur termic, fie cu iniţiatori termici (peroxid de benzoil), implicînd trecerea necontrolată a unui interval de timp din momentul introducerii vasului de reacţie în termostat pînă la începutul real al reacţiei. Final, problema s-a rezolvat prin utilizarea iniţierii fotochimice, uşor de controlat şi a metodei dila-

tometrice, extrem de sensibilă, care au permis urmărirea cu precizie absolută şi relativă avansată a vitezei de polimerizare din momentul iniţial al reacţiei [439]. S-a arătat astfel, că acetatul de vinil purificat, polimerizează fără o perioadă de inducţie importantă, viteza staţionară a procesului instaurîndu-se după maxim 1—3 minute, în domeniul gradelor mici de transformare. Totodată s-a arătat că perioadele de inducţie sînt determinate de existenţa în monomer a impurităţilor inhibitoare.

În unele cazuri, polimerizarea unui monomer insuficient purificat, se caracterizează prin perioade de inducţie îndelungate, în timpul cărora reacţia nu se observă. După epuizarea perioadei de inducţie reacţia atinge ,,brusc'' viteza staţionară. Trecerea de la perioada de inducţie la viteza staţionară se realizează adesea rapid, ceea ce se traduce pe curba cinetică într-o inflexiune [440—441]. Curbe cinetice de acest tip pot fi explicate numai în baza teoriei cinetice [442, 443].

Oxigenul, în numeroase ocazii, acţionează ca agent eficace de inhibare a polimerizării. În alte cazuri el poate favoriza dimpotrivă iniţierea acestui proces, formînd cu monomerul, combinaţii peroxidice nestabile. În funcţie de monomer şi condiţiile polimerizării predomină una sau cealaltă dintre comportările menţionate. Din acest motiv, îndepărtarea atentă a oxigenului dizolvat în monomer, cît şi a celui aflat în vasul de reacţie, este o condiţie importantă pentru obţinerea unor date cinetice utile în discutarea mecanismului polimerizării şi determinarea constantelor reacţiilor elementare.

Pe măsura consumării monomerului viteza de polimerizare evident va scădea. Curbele cinetice, denumite de obicei ,,normale'' se obţin prin polimerizarea monomerului într-un solvent inert, care dizolvă în acelaşi timp şi polimerul. Totuşi la polimerizarea în ,,masă'' a multor monomeri, sau în soluţii concentrate, după atingerea unui anumit grad de transformare viteza de polimerizare începe să crească şi diminuiază doar la conversii foarte mari. Dacă în monomer se dizolvă cantităţi determinate de polimer, polimerizarea sa decurge chiar din primele momente cu viteze crescînde [443]. În figura 61 se observă modificarea formei curbelor de polimerizare a stirenului în soluţie, în funcţie de concentraţia monomerului [444]. Dacă polimerul format este insolubil în monomer sau în solventul iniţial, polimerizarea decurge chiar din primul moment cu viteză crescîndă. Totuşi şi în acest caz efectuarea polimerizării într-un mediu ce dizolvă polimerul elimină creşterea vitezei în stadiul iniţial al reacţiei, conducînd la curbe cinetice normale. Cauza care determină în anumite cazuri abaterea curbelor cinetice de la tipul normal este modificarea proprietăţilor mediului de reacţie datorită formării macromoleculelor [445—448]. Cînd polimerizarea decurge în mediu extrem de vîscos, di-

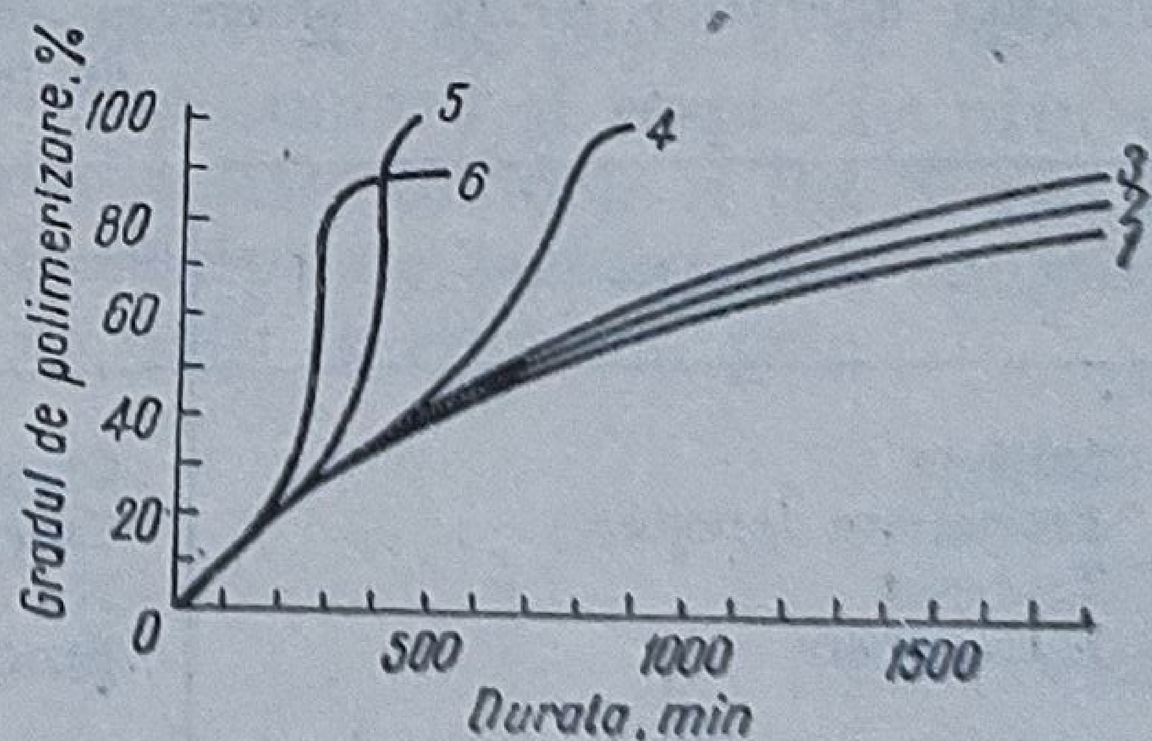


Fig. 61 Curbele cinetice ale polimerizării stirenului în soluţii benzenice: variaţia gradului de polimerizare cu durata la diferite concentraţii [445]:
1 — 10% stiren; 2 — 20% stiren; 3 — 40% stiren; 4 — 60% stiren; 5 — 80% stiren; 6 — 100% stiren [70]

fuzia radicalilor polimeri se limitează sau chiar se întrerupe, ceea ce reduce întîlnirea capetelor active ale macroradicalilor; se produce deci scăderea vitezei de întrerupere a lanţurilor reactive şi accelerarea reacţiei de creştere.

Stadiul iniţial al polimerizării (la conversii mici) este mai comod pentru cercetări cinetice ale mecanismului polimerizării şi pentru determinarea constantelor reacţiilor elementare. În aceste condiţii, produsele reacţiei — macromoleculele — nu influenţează desfăşurarea reacţiei şi polimerizarea poate fi tratată conform legilor cineticii compuşilor micromoleculari.

Privind comparativ polimerizarea radicalică cu alte metode de sinteză a compuşilor macromoleculari, rezultă o serie de asemănări, precum şi cîteva particularităţi cinetice distinctive [449].

Toate procesele de polimerizare constau dintr-un număr de reacţii elementare ce contribuie la ,,cinetica totală''. Etapa care constituie în esenţă polimerizarea este cea de creştere, realizînd reunirea unui număr însemnat de unităţi structurale într-o catenă de dimensiuni mari.

De multe ori, reacţia de iniţiere se produce ca fază distinctă datorită acţiunii catalizatorului sau iniţiatorului, alteori însă această etapă nu diferă de actele ulterioare ale propagării prin mărimea moleculelor formate.

Majoritatea proceselor de polimerizare, prezintă o fază de întrerupere constînd în inactivarea continuă a macroradicalilor în creştere. Din punct de vedere cinetic, această reacţie trebuie însă distinsă cu grijă de altele simultan posibile şi mai ales de transferul de lanţ, care influenţează mărimea moleculelor individuale, fără să aibă în mod necesar un efect asupra vitezei de reacţie. În acest caz nu este vorba propriu-zis de un proces de întrerupere, ci de diminuarea concentraţiei în specii active, în timpul etapei de propagare.

Deşi reacţiile de transfer şi întrerupere sînt diferite din punct de vedere al vitezei, ele sînt echivalente ca grad de polimerizare, caracteristic macromoleculelor obţinute. Tabela 86, arată sintetic efectele produse de diferitele

Tabela 86

Influenţa diferitelor reacţii elementare ale polimerizării radicalice asupra vitezei şi gradului de polimerizare [449]

Tipul de reacţie	Influenţa reacţiei asupra:	
	vitezei globale	gradului de polimerizare
Iniţiere	Creşte	Scade
Propagare (creştere)	Creşte	Creşte
Transfer	Nu (sau scade)	Scade
Intrerupere	Scade	Scade

reacţii elementare asupra vitezei totale şi gradului de polimerizare mediu ($\overline{GP}$).

Privind comparativ polimerizarea în lanţ cu policondensarea, rezultă că în primul caz realizarea procesului depinde în principal de reacţia repe-

tată a unui termen activ (radical, ion sau complex), în timp ce policondensarea progresează prin repetarea unei reacţii simple (condensarea) între molecule a căror dimensiuni cresc gradat. În tabela 87 se prezintă diferenţele principale între cele două metode de sinteză a compuşilor macromoleculari.

Tabela 87

Particularităţile cinetice ale obţinerii compuşilor macromoleculari prin polimerizare în lanţ şi policondensare [449]

Policondensare	Polimerizare în lanţ
1. Produse cu mase moleculare mari se obţin doar la conversii mari	Produse cu mase moleculare mari se obţin chiar în primele momente ale reacţiei
2. Reacţiile de creştere a lanţului implică specii moleculare de toate dimensiunile	Fiecare reacţie de propagare implică o unitate de monomer
3. Concentraţia monomerului se diminuează rapid în etapele iniţiale ale reacţiei	Monomerul, ca specie moleculară rămîne în cantitatea cea mai mare pînă la sfîrşitul reacţiei
4. După primele stadii creşterea decurge aproape în întregime între moleculele polimerului	Moleculele polimerului, odată formate, nu mai reacţionează între ele.

O reacţie de polimerizare în lanţ se caracterizează prin repetarea de un număr mare de ori a unei faze a reacţiei, în care un promotor activ se regenerează continuu. În genere se consideră că reacţiile de formare şi dispariţie a promotorului se produc cu viteze comparabile ceea ce determină instaurarea unui echilibru, în urma căruia centrii activi rezultă cu o concentraţie constantă. Acest tip de sistem, se tratează matematic ca *„stare aproximativ staţionară"*. Criteriul esenţial pentru instaurarea stării staţionare constă în aceea ca viteza totală a modificării concentraţiei promotorului să fie mult mai mică, comparativ cu cea de formare şi dispariţie a sa [450].

Notînd prin X — promotorul, prin P — polimerul şi respectiv prin v_1, v_2 şi v_3 vitezele de iniţiere, creştere şi întrerupere, indicele n (la X sau P) indicînd numărul de unităţ structurale participante la formarea compuşilor intermediari sau finali, *criteriul staţionarităţii* se exprimă prin:

$$v_1 = v_3 \qquad [2-326]$$

şi

$$\frac{d[X]}{dt} \ll v_1 \text{ sau } v_3 \qquad [2-327]$$

unde:

$$[X] = \sum_n [X_n] \qquad [2-328]$$

reprezentînd concentraţia totală a promotorului.

Tabela 88

Reprezentarea mecanismului de reacţie în polimerizarea în lanţ [449]

Reacţia elementară	Reprezentarea cinetică	Viteza de reacţie
Iniţiere	$\longrightarrow x_1$	v_1
Creştere	$x_n + M \xrightarrow{k_2} x_{n+1}$	$v_2 = k_2[x]\ [M]$
Întrerupere:		
de ordinul I	$x_n \xrightarrow{k_3} P_n$	$v_3 = k_3[x]$
de ordinul II	$x_n + x_m \xrightarrow{k_{3_1}} P_n + P_m$ disproporţionare	$[v_{3_1} = k_{3_1}[x]^2$
	$x_n + x_m \xrightarrow{k_{3_2}} P_{n+m}$ recombinare	$v_{3_2} = k_{3_2}[x]^2$

Mecanismul de reacţie poate fi prezentat ca în tabela 88, în care reacţiile elementare au indicate şi constantele specifice de viteză.

Reacţia principală ce implică consumarea monomerului este propagarea, deci viteza globală, egală cu cea de dispariţie a monomerului este dată de:

$$-\frac{d[M]}{dt} = v_2 = k_2[X]\ [M] \qquad [2-329]$$

Comportarea cinetică totală, pentru orice caz individual, depinde de forma expresiei care dă valoarea [X], derivînd din condiţia de aplicare a stării staţionare ($v_1 = v_3$). Dacă întreruperea decurge prin una din ultimele două posibilităţi, viteza de reacţie nu este practic afectată căci amîndouă sînt de ordinul doi în raport cu concentraţia promotorului. Rezultatele vor fi însă cu totul altele atunci cînd predomină primul mecanism (întreruperea de ordinul unu în raport cu concentraţia promotorului). Soluţia cea mai generală de calcul a vitezei globale de polimerizare, ar trebui să includă ambele posibilităţi, dar aceasta ar conduce la o complicare împovărătoare a ecuaţiei pătratice. Separat ele pot fi exprimate prin:

Întreruperea de ordinul I:

$$v_1 = [X]k_3 \qquad [2-330]$$

$$v_2 = \frac{k_2 v_1 [M]}{k_3} \qquad [2-331]$$

Întreruperea de ordinul II:

$$v_1 = k_3[X]^2 \qquad [2-332]$$

$$v_2 = k_2\left(\frac{v_1}{k_3}\right)^{1/2}[M] \qquad [2-333]$$

Forma cinetică este astfel redusă la determinarea vitezei de inițiere, mărime ce se poate deduce experimental.

În polimerizarea radicalică promotorii sînt centre reactive cu caracter radicalic, deci X = R.

2.5.7.2. Ecuațiile cinetice ale reacțiilor elementare

Studiul cinetic al reacțiilor de polimerizare, permite alegerea condițiilor optime în vederea obținerii produselor cu proprietăți dorite (spre exemplu un grad de polimerizare mediu — $\overline{GP}$, determinat). Determinarea constantelor de viteză ale reacțiilor elementare, are ca scop stabilirea corelației dintre structura monomerilor și capacitatea lor de polimerizare.

Avînd în vedere sensibilitatea deosebită a reacțiilor în lanț față de impurități, măsurătorile cinetice se efectuează luînd deosebite precauții. Astfel se utilizează reactanți caracterizați prin puritate avansată, monomerii obținîndu-se în acest scop, uneori prin evaporarea unor probe parțial polimerizate. Pentru evitarea oxigenului atmosferic este necesară degazarea reactanților și vasului de reacție, polimerizarea conducîndu-se în atmosferă de gaz inert.

Studiul cinetic al polimerizărilor în lanț se face de obicei la conversii mici (pînă la grade de transformare de cca. 5%). În aceste condiții polimerul format nu influențează practic mersul reacției, presupunerile ce se admit pentru simplificarea schemei cinetice verificîndu-se satisfăcător.

Viteza de polimerizare se obține urmărind variația unor proprietăți ce pot fi corelate cu concentrația monomerului nereacționat, sau a polimerului format. Cele mai utilizate metode în acest scop sînt:

1) — metoda gravimetrică care constă în cîntărirea polimerului format la diferite intervale de timp și îndepărtarea celorlalte componente din proba de analizat;

2) — determinarea monomerului nereacționat;

3) — stabilirea variației densității sistemului de reacție, sau a contracției de volum prin metoda dilatometrică;

4) — urmărirea variației indicelui de refracție în timpul polimerizării;

5) — determinarea calorimetrică a căldurii de reacție degajate;

6) — stabilirea viscozimetrică a concentrației polimerului; metoda se bazează pe faptul că în cazul polimerizărilor radicalice, gradul mediu de polimerizare $\overline{GP}$, care alături de concentrația polimerului influențează sensibil viscozitatea mediului, nu depinde de conversie.

În anumite cazuri concrete pot fi găsite diferite metode bazate pe urmărirea unor caracteristici fizice ce variază monoton cu conversia, ca: *activitatea optică*, *polarizarea magnetică*, *presiunea amestecului inițial* (dacă monomerul se află în stare gazoasă în condițiile reacției), etc.

Pentru aceasta se trasează diagrama experimentală grad de transformare (conversie) — timp și prin derivarea ei grafică se obține variația vitezei globale de transformare în funcție de durată (fig. 62).

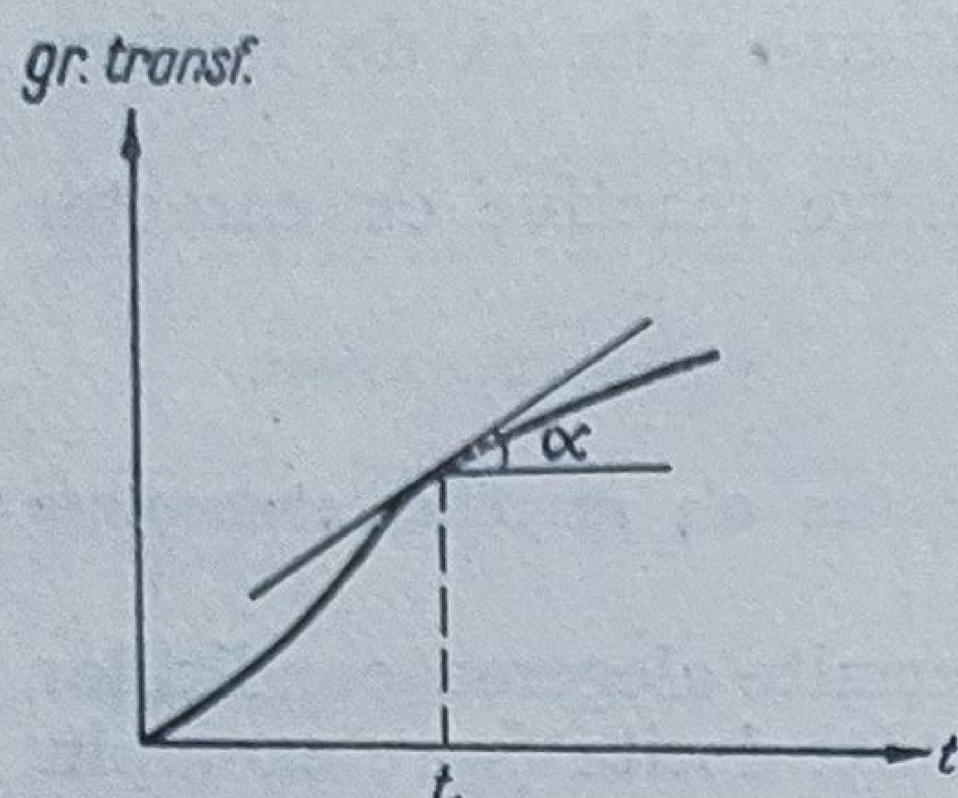


Fig. 62 Determinarea vitezei momentane din diagrama de conversie: $v_{t_1} = -\left(\frac{dM}{dt}\right)_{t_1} = (\text{tg}\,\alpha)_{t_1}$ [451]

Pentru stabilirea unor scheme cinetice cît mai simple, se fac unele presupuneri ce se verifică mulţumitor la conversii mici.

Astfel dacă lungimea lanţului cinetic este mare, viteza totală de consum a monomerului $-dM/dt$, poate fi egalată cu viteza de consum a acestuia în etapa de creştere avem:

$$-\frac{d[M]}{dt} = \sum_n k_{2_n}[M]\,[\dot{R}_n] \qquad [2-334]$$

sau dacă constantele vitezelor de creştere şi întrerupere sînt independente de lungimea lanţului şi conversie:

$$k_{2_1} = k_{2_2} = k_{2_n} = k_2 \qquad [2-335]$$

şi în mod similar pentru valorile individuale ale celor două tipuri de întrerupere k_{3_1} şi k_{3_2}.

Această presupunere este verosimilă căci reactivitatea unui radical este determinată de structura moleculei la care se află dispus electronul liber, or în procesele de polimerizare homolitică macroradicalii în creştere au aceeaşi structură, diferind doar prin lungimea lanţului.

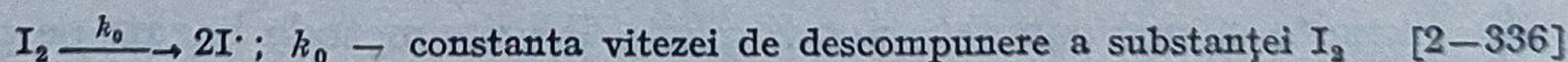
Dacă însă în timpul desfăşurării polimerizării radicalice se instaurează o stare staţionară, viteza de modificare a concentraţiei radicalilor intermediari fiind neglijabilă, poate fi anulată. Această condiţie, implicînd identitatea vitezelor de formare şi dispariţie a radicalilor nu se respectă însă întotdeauna cu rigurozitate. Starea staţionară se atinge de fapt la o durată infinită de polimerizare, în acest caz însă concentraţia reactanţilor scade foarte mult, iar concentraţia în radicali liberi nu mai rămîne constantă. Aproximarea stării staţionare este valabilă numai pentru durate la care asemenea modificări sînt neglijabile.

Întreruperea, implicînd radicali primari, poate fi omisă, căci concentraţia lor este infimă comparativ cu concentraţia totală a radicalilor liberi, în condiţiile unui lanţ cinetic lung.

Astfel schema cinetică a polimerizării radicalice poate fi exprimată prin:

Iniţierea:

1) — realizată cu ajutorul unei substanţe I_2, adăugată în mediul de reacţie, care furnizează radicali prin descompunere termică:



$$I_2 \xrightarrow{k_0} 2I^{\cdot}; \quad k_0 \text{ — constanta vitezei de descompunere a substanţei } I_2 \qquad [2-336]$$



$$\dot{I} + M \xrightarrow{k_1} \dot{R}_1 \qquad [2-337]$$

Viteza reacţiei [2—336], luînd în considerare că descompunerea unei molecule de iniţiator furnizează doi radicali este:

$$v_0 = 2k_0[I_2] \qquad [2-338]$$

iar

$$v_1 = k_1[I^{\bullet}]\,[M] \qquad [2-339]$$

Raportul celor două viteze, reprezentînd fracțiunea radicalilor ce participă la inițiere se notează cu f și se denumește eficacitatea inițierii :

$$f = \frac{v_1}{v_0} \qquad [2-340]$$

Viteza reacției de inițiere se poate exprima deci prin :

$$v_1 = k_1[I_2] \text{ în care } k_1 = 2fk_0 \qquad [2-341]$$

Aceasta înseamnă că eficacitatea inițierii (f) nu variază în cursul reacției. Monomerul fiind în mare exces față de radicali concentrația sa nu va influența viteza inițierii. Pe de altă parte raportul $[I^{\bullet}]/[I_2]$ rămîne constant.

În unele cazuri speciale (concentrație mică în monomer, inițiere însoțită de procese secundare) viteza inițierii variază și cu concentrația monomerului, expresia generală fiind :

$$v_1 = k_1[I_2]\,[M]^{\alpha} \text{ în care } \alpha \geqslant 0 \qquad [2-342]$$

v_0 fiind viteza de ordinul I pentru descompunerea inițiatorului,

$$v_2 = k_2\left(\frac{2k_0[I_2]}{k_3}\right)^{1/2}[M] \qquad [2-343]$$

Acesta este tipul cel mai frecvent de polimerizare radicalică.

2) — realizată prin activarea fotochimică a dublei legături a monomerului, provocată de o rază de lumină incidentă a cărei intensitate este I. Considerînd că aceasta este absorbită parțial, viteza de inițiere se poate exprima prin :

$$v_1 = kI\,[M] \qquad [2-344]$$

iar

$$v_2 = k_2\left(\frac{kI}{k_3}\right)^{1/2}[M]^{3/2} \qquad [2-345]$$

3) — realizată prin activarea termică a monomerului :

$$v_1 = k_1[M]^2 \qquad [2-346]$$

$$v_2 = k_2\left(\frac{k_1}{k_3}\right)^{1/2}\cdot[M]^2 \qquad [2-347]$$

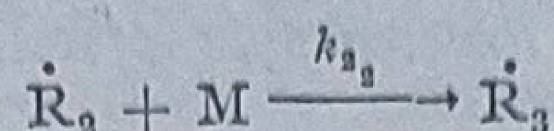
reacția fiind în acest caz de ordinul II.

Din exemplele prezentate, rezultă clar, că ordinul de reacție raportat la monomer este determinat de tipul procesului de inițiere folosit.

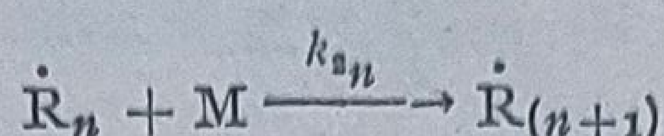
Următoarea etapă:
Creşterea, exprimată într-o formă generală:



$$\dot{R}_1 + M \xrightarrow{k_{3_1}} \dot{R}_2 \qquad [2-348]$$



$$\dot{R}_2 + M \xrightarrow{k_{3_2}} \dot{R}_3$$



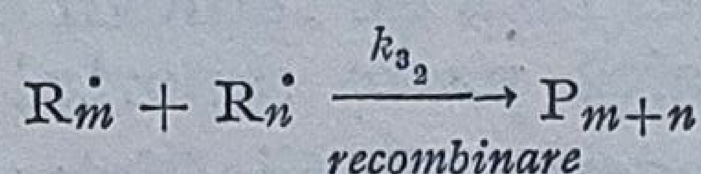
$$\dot{R}_n + M \xrightarrow{k_{3_n}} \dot{R}_{(n+1)}$$

şi

Întreruperea:



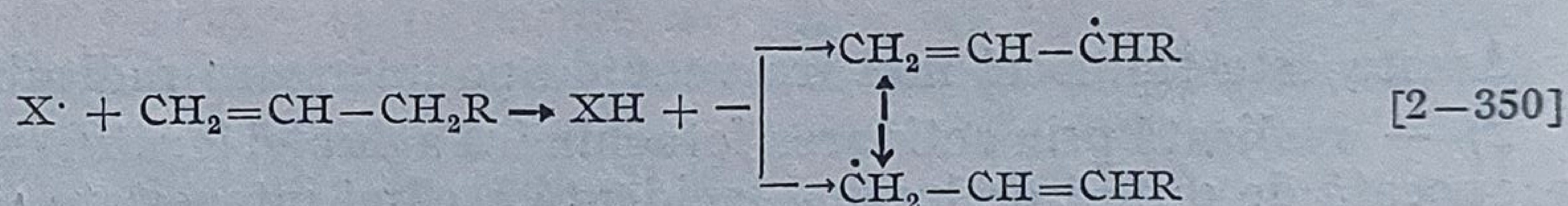
$$\dot{R}_m + \dot{R}_n \xrightarrow[\textit{disproporţionare}]{k_{3_1}} P_m + P_n \qquad [2-349]$$



$$R\dot{_m} + R\dot{_n} \xrightarrow[\textit{recombinare}]{k_{3_2}} P_{m+n}$$

În toate exemplele discutate se presupune că întreruperea este de ordinul II. Întreruperea de ordinul I apare în sistemele radicalice fie ca rezultat al reacţiei de transfer, cînd se formează un radical caracterizat printr-o durată de existenţă excepţional de mare şi o tendinţă redusă de a reiniţia polimerizarea, fie ca o consecinţă a reacţiei de transfer electronic cu un ion metalic de tranziţie.

Primul tip reprezintă *,,transferul distructiv al lanţului''*, deja discutat, cel mai bine reprezentat prin reacţia de formare a radicalilor de tip alilic.



$$X\cdot + CH_2{=}CH{-}CH_2R \rightarrow XH + \begin{cases} CH_2{=}CH{-}\dot{C}HR \\ \updownarrow \\ \dot{C}H_2{-}CH{=}CHR \end{cases} \qquad [2-350]$$

Cel de al doilea este de fapt o *reacţie bimoleculară*, întrucît ionul metalic are un electron neîmperecheat pe nivelul *d* sau *j*, fiind el însuşi un radical [452, 453]:



$$\dot{X} + FeCl_3 \rightarrow XCl + FeCl_2 \qquad [2-351]$$

Aplicînd simplificările propuse, reacţiilor elementare din schema cinetică [2—336], [2—337], [2—348] şi [2—349], rezultă:

$$\frac{d[I^\bullet]}{dt} = v_1 - k_1[I^\bullet][M] = 0$$

$$\frac{d[R_1^\bullet]}{dt} = k_1[I^\bullet][M] - k_2[R_1^\bullet][M] - (k_{3_1} + k_{3_2})[R_1^\bullet]$$

$$\Sigma[R_n] = 0$$

$$\frac{d[R_n^\bullet]}{dt} = k_2[R_{n-1}^\bullet][M] - k_2[R_n^\bullet][M] - (k_{3_1} + k_{3_2})$$

$$[R_n^\bullet]\ \Sigma_n\ [R_n^\bullet] = 0$$

Însumarea acestor ecuaţii dă:

$$v_1 = (k_{3_1} + k_{3_2})[R^\cdot]^2 + k_2[R_n^\cdot][M] \qquad [2-352]$$

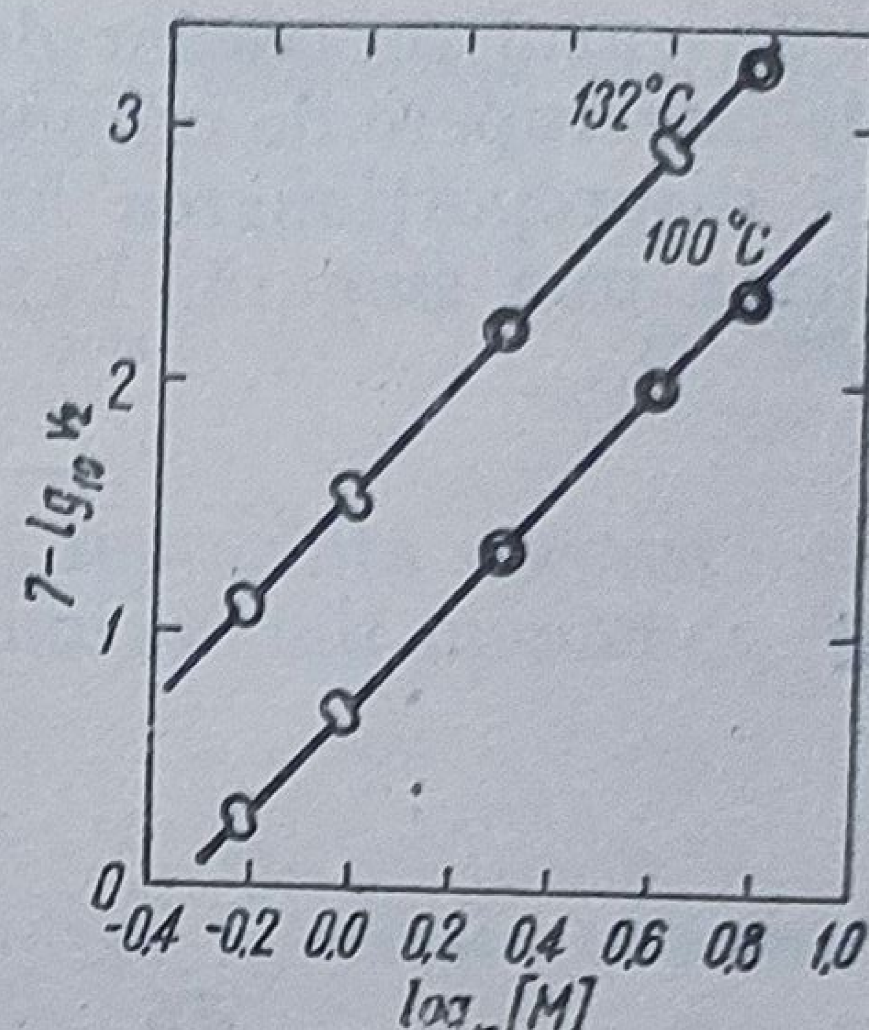


Fig. 63 Dependenţa vitezei de creştere de concentraţia în monomer, în cazul polimerizării în soluţie a stirenului. v_1 în mol · l^{-1} · s^{-1}; [M] în mol · l^{-1} [153]

în care $[R^\cdot] = \sum_n [R_n^\cdot]$, iar viteza de întrerupere $\left(-\frac{d[R^\cdot]}{dt}\right)$ egală cu $k_3[R^\cdot]^2$ şi nu cu $2k_3[R^\cdot]^2$, cum este în realitate. Termenul al doilea din partea dreaptă a ecuaţiei [2—352] se poate neglija în condiţiile existenţei unui lanţ lung, căci atunci cînd n creşte, $[R_n^\cdot]$ scade datorită întreruperii ce se manifestă pe toate stadiile de creştere. Pentru o valoare mare a lui n $[R_n^\cdot]$ va fi neglijabil. Înlocuind valoarea lui $[R^\cdot]$ din ecuaţia [2—352] în [2—334], viteza polimerizării rezultă:

$$-\frac{dM}{dt} = k_2[M]\left(\frac{v_1}{k_{3_1} + k_{3_2}}\right)^{1/2} \qquad [2-353]$$

Variaţia vitezei de reacţie în funcţie de concentraţia monomerului rezultă din figura 63.

Lungimea lanţului cinetic ν, definit ca numărul mediu al moleculelor de monomer reacţionate în urma unui act de iniţiere, se poate calcula în baza următoarelor consideraţii: în unitatea de timp şi volum apar N_i şi reacţionează N molecule de monomer. Prin definiţie:

$$\nu = \frac{N}{Ni} = \frac{v}{v_1} \text{ sau } \nu = -\frac{d[M]}{dt}\cdot\frac{1}{v_1} \qquad [2-354]$$

S-a admis însă că $v = v_2$ iar $v_1 = v_3$, deci prin calcule se ajunge:

$$\nu = \frac{k_2[M][R^\cdot]}{k_3[R^\cdot]^2} = \frac{k_2[M]}{k_3[R^\cdot]} \qquad [2-355]$$

Înlocuind valoarea lui $[R^\cdot]$ din ecuaţia [2—352], se obţine valoarea lanţului cinetic (ν) în funcţie de viteza globală:

$$\nu = -\frac{dM}{dt}\cdot\frac{1}{Ri} = k_2[M]\,\{v_1(k_{3_1} + k_{3_2})\}^{1/2} \qquad [2-356]$$

Lungimea lanţului molecular, definită prin gradul mediu de polimerizare $(\overline{GP})$ exprimă în medie numărul moleculelor de monomer reacţionate, pentru a forma o macromoleculă (numărul mediu de meri dintr-o macromoleculă) şi poate fi redat ca raportul vitezelor de formare şi întrerupere, monomerul fiind separat de polimerul format, iar concentraţia ambilor reactanţi exprimată în unităţi molare:

$$\overline{GP} = -\frac{d[M]}{d[P]} = \frac{v_2}{v_3} \qquad [2-357]$$

În cazul proceselor de polimerizare radicalică, caracterizate prin reacții de întrerupere de ordinul II trebuie să se aibă întotdeauna în vedere faptul că disproporționarea furnizează două molecule de polimer, iar recombinarea una singură. Definind cele două procese prin ecuațiile:

$$-\frac{d[R^\bullet]}{dt} = k_{3_1}[R^\bullet]^2 \text{ (disproporționare)} \qquad [2-358]$$

și

$$-\frac{d[R^\bullet]}{dt} = k_{3_2}[R^\bullet]^2 \text{ (recombinare)} \qquad [2-359]$$

$$\overline{GP} = \frac{k_2[R^\bullet][M]}{k_{3_1}[R^\bullet]^2 + 1/2k_{3_2}[R]^2} = \frac{k_2[M]}{(k_{3_1} + k_{3_2}/2)[R^\bullet]} \qquad [2-360]$$

Întrucît $v_1 = v_3 = (k_{3_1} + k_{3_2})[R^\bullet]^2$, se poate scrie:

$$\overline{GP} = \frac{k_2[M](k_{3_1} + k_{3_2})^{1/2}}{v_1^{1/2}(k_{3_1} + k_{3_2}/2)} \qquad [2-361]$$

În cazul exclusiv al disproporționării:

$$\overline{GP} = \frac{k_2[M]}{(v_1 k_{3_1})^{1/2}} \qquad [2-362]$$

și al recombinării:

$$\overline{GP} = \frac{2k_2[M]}{(v_1 \cdot k_{3_2})^{1/2}} \qquad [2-363]$$

Aceste ecuații nu sînt întotdeauna suficiente, întrucît și reacția de transfer de lanț furnizează macromolecule inactive; din această cauză trebuie luată în considerare și această posibilitate, care va fi tratată în cadrul prezentării cineticii acestei reacții. Corelația dintre gradul de polimerizare și viteza procesului, rezultă din figura 64.

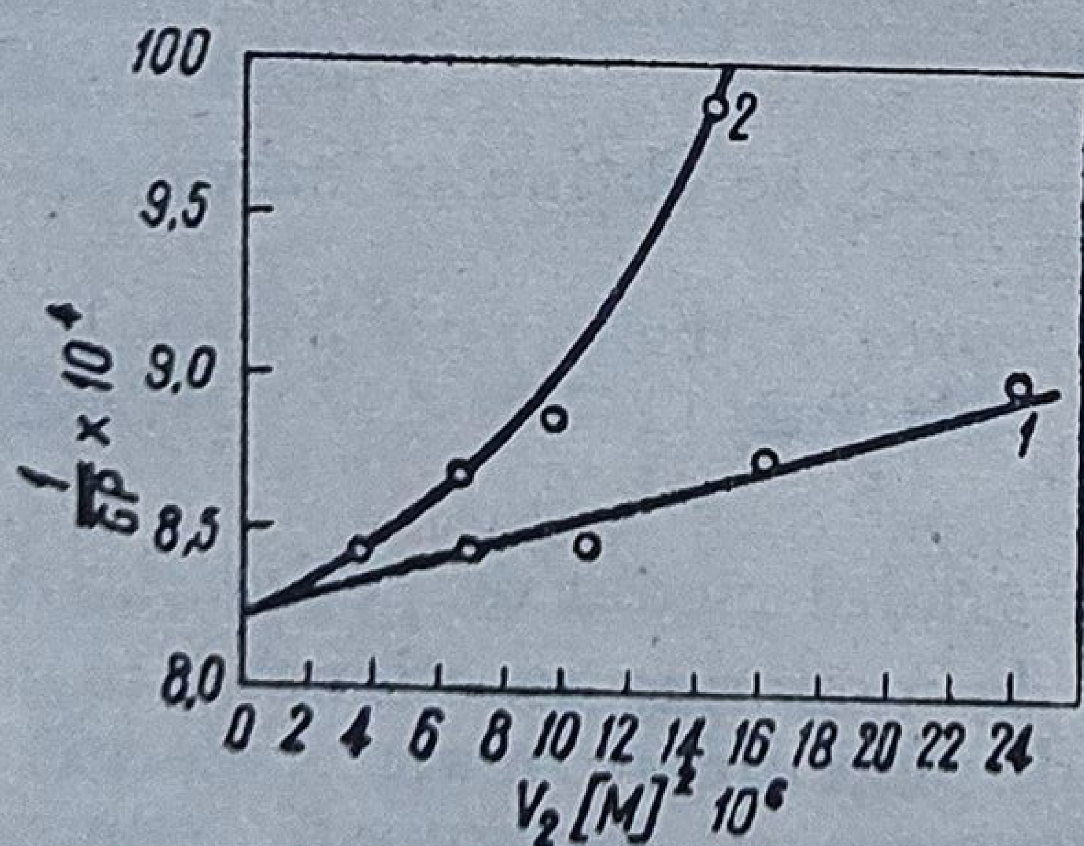


Fig. 64 Dependența gradului mediu de polimerizare de viteza de reacție, în cazul acetatului de vinil, utilizînd doi inițiatori:
1 — azobisizobutironitril; 2 — peroxid de benzoil [454]

Viața medie τ, a unui lanț cinetic, va fi în acest caz dată de:

$$\tau = \frac{[R^\bullet]}{v_1} = \{v_1(k_{3_1} + k_{3_2})\}^{1/2} \qquad [2-364]$$

Parametrii definiți prin ecuațiile [2—353], [2—356], [2—361] și [2—364] se pot determina în mod normal pe cale experimentală. Un alt important

parametru poate fi calculat din produsul vitezelor şi gradelor de polimerizare, cînd se obţine:

$$\left(-\frac{dM}{dt}\cdot\frac{\overline{GP}}{[M]^2}\right)^{1/2}=\frac{k_2}{(k_{3_1}+k_{3_2}/2)^{1/2}} \text{ sau } k_2/k_3{}^{1/2} \qquad [2-365]$$

Termenul din partea dreaptă a ecuaţiei [2—365] reprezintă o constantă caracteristică pentru polimerizarea radicalică a unui anumit monomer, la o temperatură dată.

2.5.7.3. Abateri de la cinetica staţionară

Pentru o tratare cinetică cît mai fidelă a procesului de polimerizare radicalică se impune o reexaminare atentă a condiţiilor simplificatoare, preliminar impuse.

1) În cazul formării polimerilor caracterizaţi prin catene scurte, consumarea monomerului în procesul de iniţiere poate reprezenta o fracţiune importantă a consumului total, ecuaţiile cinetice, impunînd modificări de forma:

$$-\frac{dM}{dt}=v_1+\frac{k_2[M]v_1{}^{1/2}}{(k_{3_2}+k_{3_1})^{1/2}} \qquad [2-366]$$

Relaţiile exprimînd ν şi $\overline{GP}$ sînt afectate similar, cea exprimînd durata medie de existenţă rămînînd neschimbată.

2) Presupunerea că constantele de viteză sînt independente de lungimea lanţului este discutabilă în anumite cazuri. G. Gee şi H. W. Melville propun înlocuirea acestei condiţii, cu o nouă formulare, care arată că: deşi constantele vitezelor pot depinde de lungimea lanţului, raportul k_2/k_3 rămîne independent [455]. În acest caz forma ecuaţiilor cinetice nu se modifică, ele putînd fi extinse şi pentru sistemele în care se manifestă transferul către monomer [450].

3) Condiţia de staţionaritate, presupunînd constante atît [M] cît şi [R•] nu este aplicabilă la procesele decurgînd la durate mari în timpul cărora reactanţii sînt consumaţi. Variaţia în timp a valorii [M] se poate obţine prin integrarea ecuaţiei [2—353], iar a lungimii lanţului cinetic ν şi gradului mediu de polimerizare $\overline{GP}$ prin integrarea ecuaţiilor corespunzătoare. Astfel în cazul gradului de polimerizare, expresia devine:

$$\overline{GP}=-\frac{\int\left(\frac{d[M]}{dt}\right)dt}{\int[v_1(k_{3_1}+k_{3_2}/2)/(k_{3_1}+k_{3_2})]dt} \qquad [2-367]$$

A. V. Tobolsky [456] discută cinetica polimerizării radicalice pentru cazul consumării rapide a iniţiatorului, urmînd o reacţie de descompunere de ordinul I. În virtutea regulilor cinetice cunoscute, în absenţa reacţiei

de transfer de lanţ şi ,,*efectului de autoaccelerare*'' un asemenea proces va fi caracterizat prin conversii limitate, fiind denumit de autor prin termenul de polimerizare ,,cap-coadă'' (qv.) S-a constatat [457], o bună concordanţă între teorie şi datele experimentale cu excepţia cazurilor în care se manifestă ,,efectul Trommsdorff''. K. F. O' Driscoll şi colab. [458], au extins cinetica polimerizărilor ,,cap-coadă'' la procesele de polimerizare iniţiate în sisteme redox de tip dimetilanilină — peroxid de benzoil, în care iniţierea este o reacţie de ordinul II. În acest caz conversia limită este dependentă de raportul concentraţiilor componentelor iniţiatorului şi poate fi îmbunătăţită, atingînd 100% atunci cînd acest raport este unu.

Condiţiile nestaţionarităţii apar de asemenea cînd se produce o modificare bruscă a vitezei de iniţiere, aşa cum se întîmplă spre exemplu la începutul sau sfîrşitul *activării induse fotochimic sau prin iradiere*, decurgînd cu o viteză v_{1_2}. În absenţa radiaţiei procesul se desfăşoară cu o viteză a iniţierii termice v_{1_1}, cauzată deci de efectul căldurii. Starea nestaţionară se manifestă prin trecerea de la viteza de iniţiere v_{1_1} la $(v_{1_1} + v_{1_2})$ şi invers. În absenţa vitezei v_{1_2} există o stare staţionară, caracterizată prin viteza v_{1_1}, cînd concentraţia radicalilor $[R^\bullet]_0$ este dată de:

$$[R^\bullet]_0 = (v_{1_1}/k_3)^{1/2} \qquad [2-368]$$

cînd viteza iniţierii creşte prin v_{1_2}, la $t = 0$, în condiţii nestaţionare:

$$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = v_{1_1} + v_{1_2} - k_3[R^\bullet]^2 \qquad [2-369]$$

la reinstaurarea regimului staţionar:

$$[R^\bullet]_s = \left(\frac{v_{1_1} + v_{1_2}}{k_3}\right)^{1/2} \qquad [2-370]$$

Concentraţia radicalilor în orice moment t se obţine prin integrarea ecuaţiei [2—369], cînd:

$$[R^\bullet] = \theta\left(\frac{v_{1_1}}{k_3}\right)^{1/2} \left\{\frac{(\theta+1)\,exp\,(2\theta\, v_{1_1}{}^{1/2}k_3{}^{1/2}t) - \theta + 1}{(\theta+1)\,exp\,(2\theta v_{1_1}{}^{1/2}k_3{}^{1/2}t) + \theta + 1}\right\}$$

unde $\theta = \left(\frac{v_{1_1} + v_{1_2}}{v_{1_1}}\right)^{1/2}$

Cînd v_{1_1} este zero, sau neglijabilă:

$$[R^\bullet] = \left(\frac{v_{1_2}}{k_3}\right) + tgh\,(v_{1_2}k_3)^{1/2}t$$

Variaţia raportului concentraţiei radicalilor $[R^\bullet]/[R^\bullet]_s$, în momentul t, se exprimă prin:

$$\frac{[R^\bullet]}{[R^\bullet]_s} = tgh(v_{1_2}k_3)^{1/2}\, t$$

Starea staţionară este efectiv realizată cînd acest raport tinde către unu, deci cînd $(v_{1_2} k_3)^{1/2} t \gg 1$.

O altă mărime interesantă este *preefectul* (ΔM_{pre}), definit ca *diferenţa dintre suma racţiilor ce se manifestă în timpul noii stări staţionare instaurate şi celei următoare,* cînd $t = 0$, exprimat prin:

$$\Delta M_{pre} = k_2[M] \int_0^\infty ([R^\bullet]_s - [R^\bullet]_0)\, dt = \frac{k_2[M]}{k_3} \ln \frac{2\theta}{\theta + 1}$$

dacă v_{1_1} este nulă sau neglijabilă:

$$\Delta M_{pre} = \frac{k_2[M]}{k_3} \ln 2 \qquad [2-371]$$

Creşterea concentraţiei radicalilor în timpul preefectului se observă din figura 65.

O stare nestaţionară analogă apare şi ca un fost efect al îndepărtării radiaţiei iniţiatoare la $t = 0$, cînd viteza iniţierii se modifică de la $(v_{1_1} + v_{1_2})$ la v_{1_1}. Valoarea postefectului:

$$\Delta M_{post} = \frac{k_2}{k_3} [M] \ln \frac{\theta + 1}{2} \qquad [2-372]$$

o depăşeşte întotdeauna pe cea a preefectului fiind definită pentru $v_{1_1} = 0$, căci concentraţia radicalilor tinde către zero asimtotic. Scăderea concentraţiei în macroradicali, ca urmare a postefectului rezultă din figura 66.

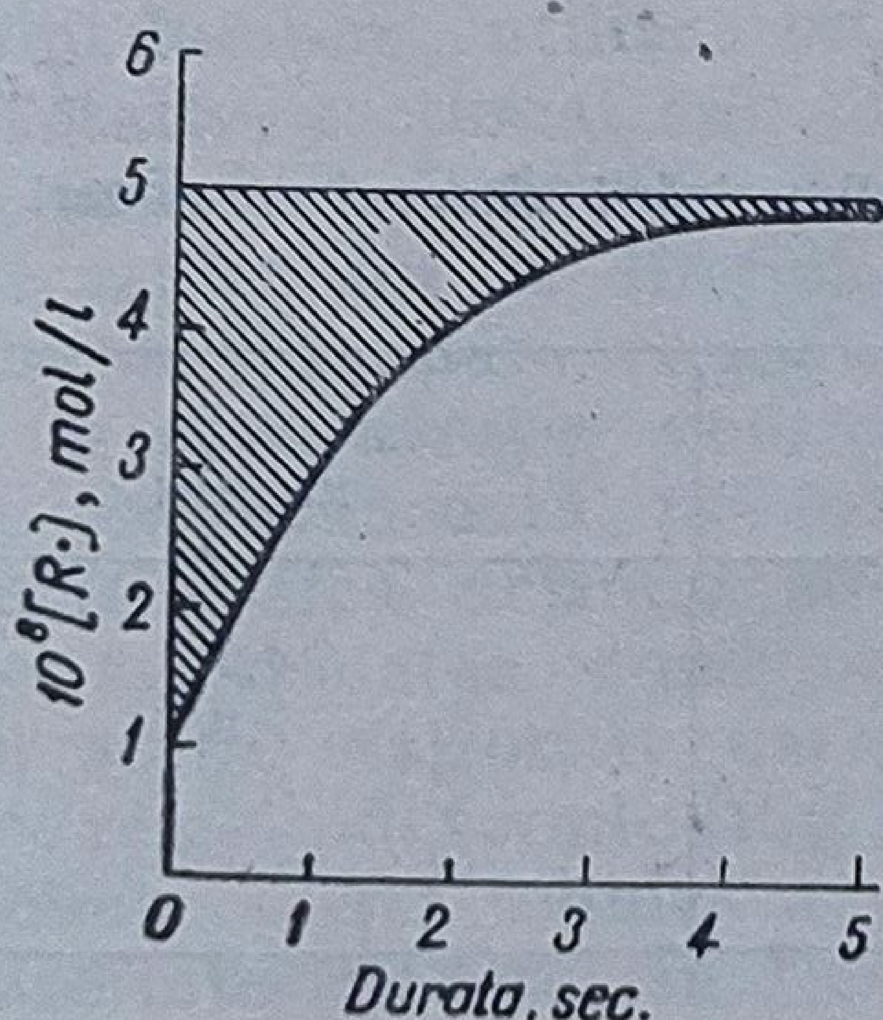


Fig. 65 Creşterea concentraţiei în radicali în timpul manifestării preefectului. Calculat pentru v_1 în 10^{-9} mol·l^{-1}·s^{-1}, $k_3 = 10^7$ mol·l·s^{-1}, $\theta = 5$. Suprafaţa haşurată este proporţională cu valoarea maximă a preefectului [450]

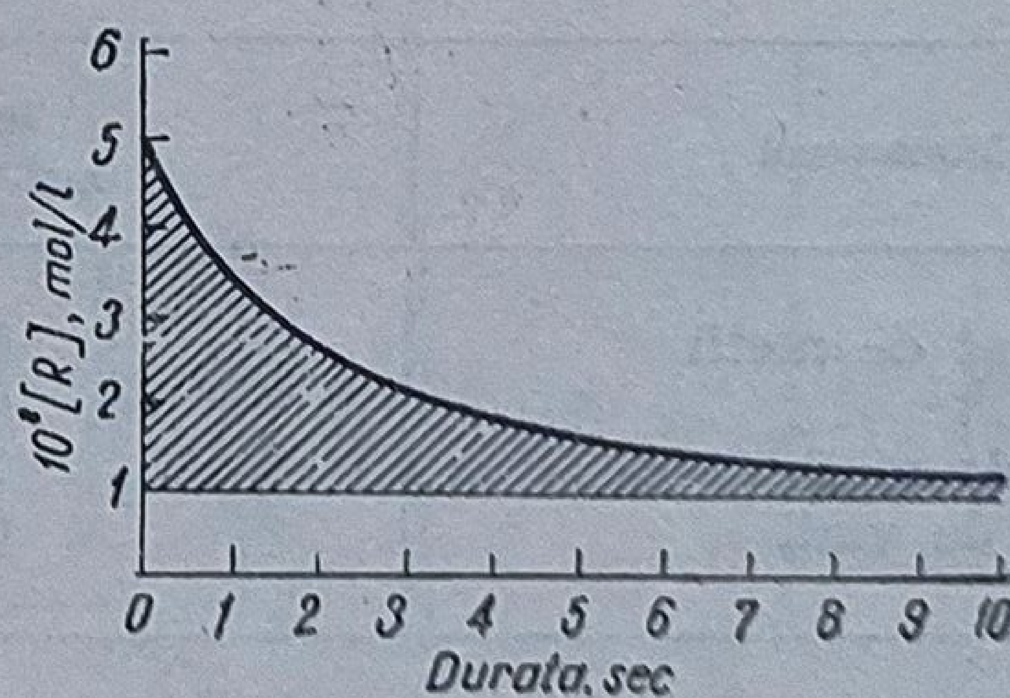


Fig. 66 Diminuarea concentraţiei în radicali în timpul postefectului. Constantele au aceleaşi valori ca în fig. 65. Suprafaţa haşurată este proporţională cu valoarea maximă a postefectului [450]

4) O altă simplificare făcută în tratarea cinetică iniţială a fost neglijarea întreruperii prin intermediul radicalilor primari.

Procesele practice de polimerizare, realizate experimental sau industrial se conduc în mod normal în condiţii izoterme. Polimerizarea fiind însă un proces exoterm, atunci cînd se conduce reacţia fără îndepărtarea simultantă a căldurii, se poate declanşa o explozie termică [436, 459], cînd dependenţa temperaturii interne de durată se exprimă prin:

$$\gamma V M(dTi/dt) = -ks(Ti - Te) + QVMM^{*}\ Ap\ exp\ Ep/RTi \qquad [2-373]$$

unde: γ şi M-respectiv, căldura specifică şi concentraţia monomerului; Ap şi Ep — factorul de frecvenţă şi energia de activare pentru etapa iniţierii; V şi S volumul şi suprafaţa mediului de reacţie; Ti — temperatura internă; Te — temperatura exterioară; k—constanta de transfer termic; Q— căldura de polimerizare; M* —concentraţia macroradicalilor în creştere.

Condiţiile critice, declanşînd explozia sînt:

$$Ti_{crt} - Te = RT_{e}^{2}/Ep \qquad [2-374]$$

şi

$$\Phi = (VQAp/kS)MM^{*}(Ep/RT_{e}^{2})\ exp\ (Ep/RTi) = 1/e \qquad [2-375]$$

Explozia se produce cînd:

$$\Phi > 1/e (e = 2,718) \qquad [2-376]$$

Asemenea procese explozive s-au identificat în cazul polimerizării acidului acrilic sub acţiunea radiaţiilor, a polimerizărilor iniţiate de AIBN, precum şi prin repetarea ciclurilor îngheţ-dezgheţ [460, 49], cîteva date rezultînd şi din tabela 89.

Tabela 89

Parametrii cinetici în reacţia de creştere aparţinînd polimerizării cîtorva monomeri vinilici uzuali [143]

Monomerul	lg A_p $mol^{-1}.s^{-1}$	ΔE_p Kcal/mol
Metacrilat de metil	5,9	4,7
Stiren	6,7	7,3
Acetat de vinil	7,5	6,3
Clorură de vinil	6,5	3,7

2.5.7.4. Determinarea constantelor vitezei de reacţie

Ecuaţiile [2—353] şi [2—361], referitoare la determinarea vitezei şi gradului de polimerizare în stare staţionară, nu permit calculul constantelor de viteză ale proceselor elementare implicate în parametrul $k_2/k_3^{1/2}$. Separarea

acestor constante din datele cineticii staționare nu este posibilă. Pentru aceasta s-ar impune cunoașterea prealabilă a valorii $[R^{\cdot}]$ sau constantei k_3, iar metoda RES nu oferă rezultate suficient de exacte pentru evaluarea parametrului cinetic. O separare a constantelor poate fi totuși obținută printr-un studiu simultan al cineticii nestaționare, care implică parametrul k_2/k_3. Un asemenea studiu este însă legat de numeroase dificultăți. Stabilirea experimentală a mărimilor absolute ale *pre-* și *postefectelor* este greu de realizat în condițiile conversiilor mici. Purificarea atentă a materialelor este esențială căci starea nestaționară este puternic afectată de urmele de inhibitori, etc. Duratele implicate sînt în genere mici și pentru obținerea unei schimbări brusce a vitezei de inițiere se aplică tehnica polimerizării fotochimice. S-au experimentat de asemenea numeroase metode — ridicarea bruscă a temperaturii [461], interferometria [462], bazate pe determinarea constantei dielectrice [463].

G. M. Burnett [464] reușește estimarea valorii preefectului în cazul polimerizării stirenului, cînd viteza descompunerii termice a monomerului este neglijabilă. Lucrînd la conversii mici, prin realizarea reprezentării grafice a gradului de transformare în funcție de durată, ΔM_{pre}, rezultă din intersecția dreptei obținute cu abscisa. Cunoscînd această valoare, din ecuația [2—371] este posibilă determinarea $k_2/(k_{3_1} + k_{3_2})$. Măsurătorile în regim staționar, permit calculul $k_2/(k_{3_1} + k_{3_2}/2)^{1/2}$, din ecuația [2—365]. Constantele de viteză pot fi separate și calculate satisfăcător, atunci cînd se cunoaște mecanismul întreruperii, în caz contrar valorile obținute nu sînt certe.

Metoda cea mai utilizată pentru calculul constantelor vitezelor de reacție, ale proceselor elementare, este cea a *sectorului rotativ*, implicînd măsurători în *regim pseudostaționar*, [450, 465]; ea se aplică atît compușilor macromoleculari cît și radicalilor liberi în general. Metoda se bazează pe întreruperea fluxului luminos, utilizat într-un proces de fotoinițiere, cu ajutorul unui disc rotativ, secționat sub formă de sector (Fig. 67). Dacă sectorul se rotește suficient de încet, concentrația radicalilor în timpul perioadei de iluminare, crește atingînd o concentrație constantă iar în cea întunecată, provocată de întreruperea acțiunii sursei, scade la valoarea corespunzătoare stării staționare caracteristice regimului termic (Fig. 68). Aplicînd această tehnică de iluminare intermitentă, în funcție de durata perioadelor de iluminare și întunecare, sînt posibile diferite cazuri. Să examinăm mai întîi cazurile extreme. Pentru comoditate și simplificare se admite că perioadele de ilumi-

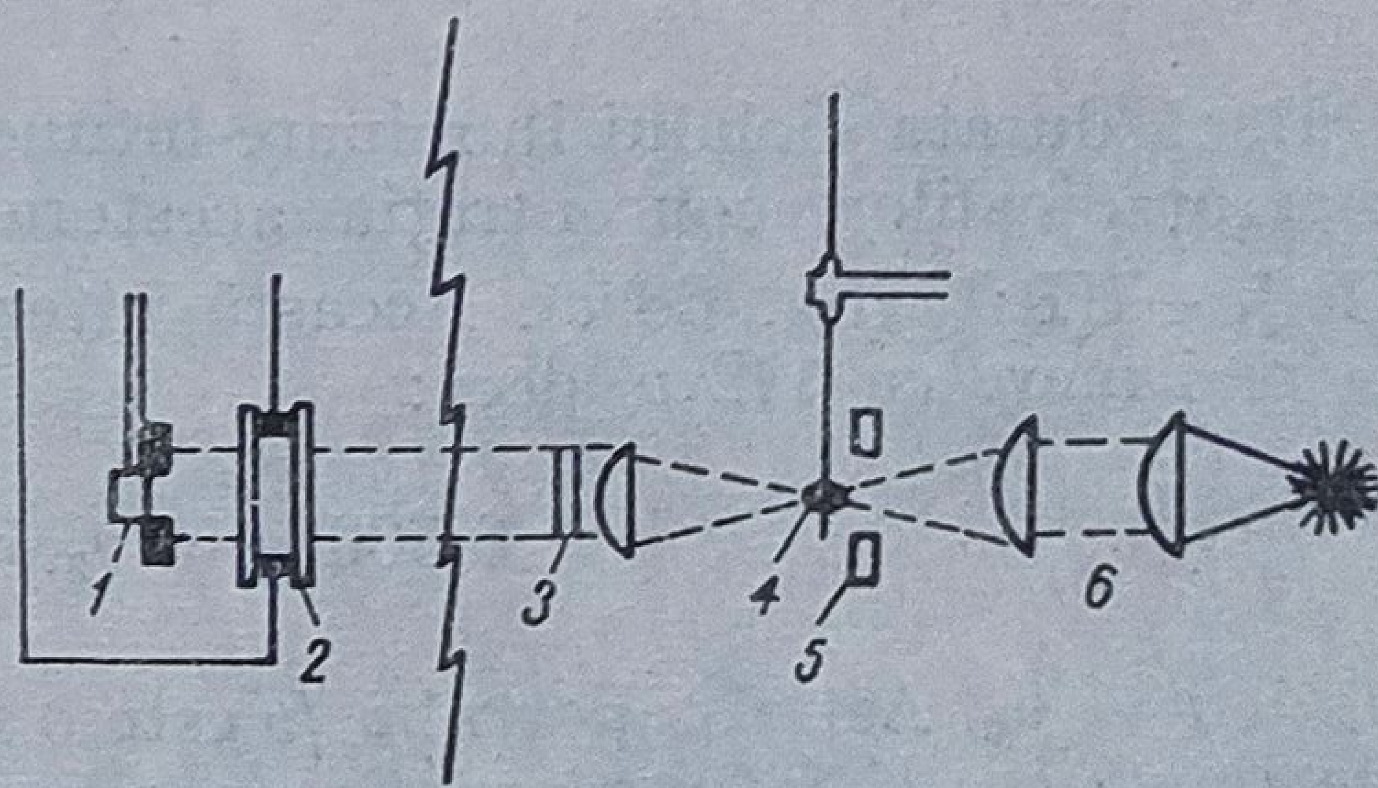


Fig. 67 Schema instalației pentru determinarea constantelor elementare prin metoda sectorului rotativ:

1 — dilatometru; *2* — fereastră de observație în termostat; *3* — filtru pentru lumină; *4* — punctul de focalizare al fascicolului luminos; *5* — diafragmă irizată; *6* — sistem de condensatoare [466]

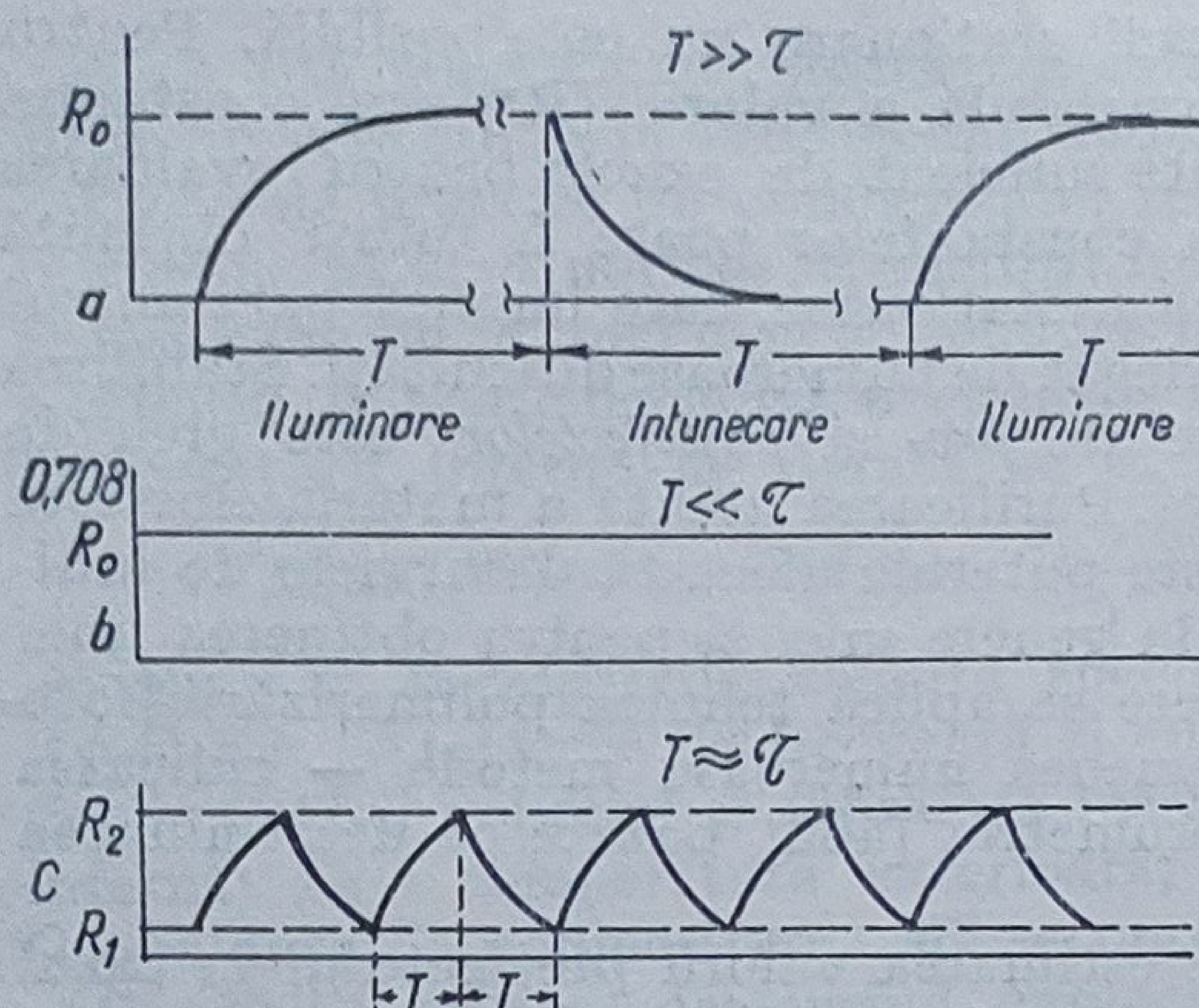


Fig. 68 Dependenţa concentraţiei radicalilor liberi de durată în cazul iluminării intermitente [466]

nare şi întunecare sînt egale. În cazul rotirii extrem de lente a discului, deci cînd perioadele de iluminare şi întunecare depăşesc mult durata de existenţă a radicalilor (τ), practic concentraţia acestora în timpul iluminării va fi întotdeauna egală cu $[R\cdot]_s$, iar cea întunecoasă zero (fig. 68 *a*). Deci pentru un ciclu complet:

$$[R\cdot]_s = \frac{[R\cdot]_s}{2} \qquad [2-377]$$

şi respectiv

$$v_{c_1} = \frac{v_d}{2} \qquad [2-378]$$

unde: v_c = viteza de polimerizare prin iluminare continuă; v_d — prin iluminare discontinuă.

Dacă perioadele de întunecare se succed cu o asemenea viteză încît durata lor este cu mult mai mică decît cea de existenţă a radicalilor concentraţia acestora practic nu se modifică în timpul ciclului iluminare-întunecare (fig. 68 *b*). În acest caz reacţia poate fi privită ca un proces continuu, caracterizat printr-o viteză de iniţiere determinată. În unitatea de timp, pătrunde în mediul de reacţie un număr de cuante de două ori mai mic ca la iluminarea continuă. Întrucît viteza de polimerizare este proporţională cu rădăcina pătrată din intensitatea iradierii, se poate scrie:

$$v_{c_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} v_{c_1} \qquad [2-379]$$

Dacă durata ciclului iluminare-întunecare se apropie de cea a existenţei macroradicalilor, concentraţia acestora se va modifica puţin în limitele $[R\cdot]_1 - [R\cdot]_2$ (fig. 68 *c*). Această viteză v_3 este mai mică decît $1/\sqrt{2}.\ v$ şi mai mare ca $1/2\ v$, deci:

$$0{,}500\ v < v_3 < 0{,}708\ v$$

unde $v = v_0$. Astfel raportul v_c/v este o funcţie de τ şi de durata perioadelor de iluminare şi întunecare. Compararea dependenţei teoretice v_c/v de T/τ (T- durata perioadelor de iluminare şi întunecare) cu curba experimentală, permit calculul vieţii medii a macroradicalilor.

Valoarea τ poate fi calculată din date experimentale. Se admite ca şi în cazul precedent egalitatea perioadelor de iluminare şi întunecare. Dacă iniţierea termică este exclusă, iar întreruperea se produce prin interacţiunea

radicalilor, în perioada de iluminare concentrația acestora se modifică de la $[R^\cdot]_1$ la $[R^\cdot]_2$, conform ecuației:

$$\frac{d[R^\cdot]}{dt} = v_1 - k_3[R^\cdot]^2 \qquad [2-380]$$

Separînd variabilele și integrînd:

$$\int_{[R^\cdot]_1}^{[R^\cdot]_2} \frac{d[R^\cdot]}{v_1 - k_3[R^\cdot]^2} = \int_0^{t=T} dt \qquad [2-381]$$

Întrucît

$$v_1 = \frac{[R^\cdot]_s}{\tau}, \quad k_3 = \frac{1}{\tau[R^\cdot]_s}, \text{ deci}$$

$$\int_{[R^\cdot]_1}^{[R^\cdot]_2} \frac{d[R^\cdot]}{v_1 - k_3[R^\cdot]^2} = \int_{[R^\cdot]_1}^{[R^\cdot]_2} \frac{\tau[R^\cdot]_s d[R^\cdot]}{[R^\cdot]_s^2 - [R^\cdot]^2} = \tau\left(\text{Arctgh}\frac{[R^\cdot]^2}{[R^\cdot]_s} - \text{Arctg}\frac{[R^\cdot]}{[R^\cdot]_s}\right) \qquad [2-382]$$

Astfel

$$\text{Arctg}\frac{[R^\cdot]_2}{[R^\cdot]_s} = \text{Arctg}\frac{[R^\cdot]_1}{[R^\cdot]_s} = \frac{T}{\tau}$$

la întreruperea iluminării, radicalii dispar după legea:

$$-\frac{d[R^\cdot]}{dt} = k_3[R^\cdot]^2$$

Integrarea acestei expresii în intervalul de concentrații $[R^\cdot]_2 - [R^\cdot]_1$, conduce la:

$$\frac{1}{[R^\cdot]_1} - \frac{1}{[R^\cdot]_2} = k_3 T$$

sau

$$\frac{[R^\cdot]_s}{[R^\cdot]_l} - \frac{[R^\cdot]_s}{[R^\cdot]_2} = \frac{T}{\tau} \qquad [2-383]$$

Rezolvînd simultan ecuațiile [2—382] și [2—383] se pot obține expresiile pentru rapoturile $[R^\bullet]_1/[R^\bullet]_s$ și $[R^\bullet]_2/[R^\bullet]_s$. Exprimînd concentrația medie a radicalilor:

$$[R^\cdot] = \frac{1}{2}([\overline{R}^\cdot]_l + [\overline{R}^\cdot]_i) \qquad \begin{matrix} l \text{ — iluminare} \\ i \text{ — întunecare} \end{matrix}$$

se poate obține dependența finală $\frac{[\overline{R^\cdot}]}{[R^\cdot]_s}$ de T/τ.

În cazul general, cînd duratele perioadelor de iluminare și întunecare nu sînt egale, în expresia finală intră o valoare r, arătînd în ce măsură durata

perioadei întunecate diferă de cea a perioadei luminoase. Curbele teoretice, reprezentînd funcţiile $\frac{[\overline{R^{\cdot}}]}{[R^{\cdot}]_s}$ de t/τ (t — durata perioadei luminoase), se calculează din ecuaţiile:

$$\frac{[\overline{R^{\cdot}}]}{[R^{\cdot}]_s} = (r+1)^{-1}\left\{1 + m^{-1}\ln\left[1 + \frac{m}{\dfrac{1+[R^{\cdot}]_s}{[R^{\cdot}]_2}}\right]\right\} \quad [2-384]$$

$$\frac{[R^{\cdot}]_2}{[R^{\cdot}]_s} = \frac{r\cdot m\cdot \mathrm{tgh}\, m + \{(rm)^2\mathrm{tgh}^2 m + (rm+\mathrm{tgh}\, m)\mathrm{tgh}\, m\}^{1/2}}{2(mr+\mathrm{tgh}\, m)} \quad [2-385]$$

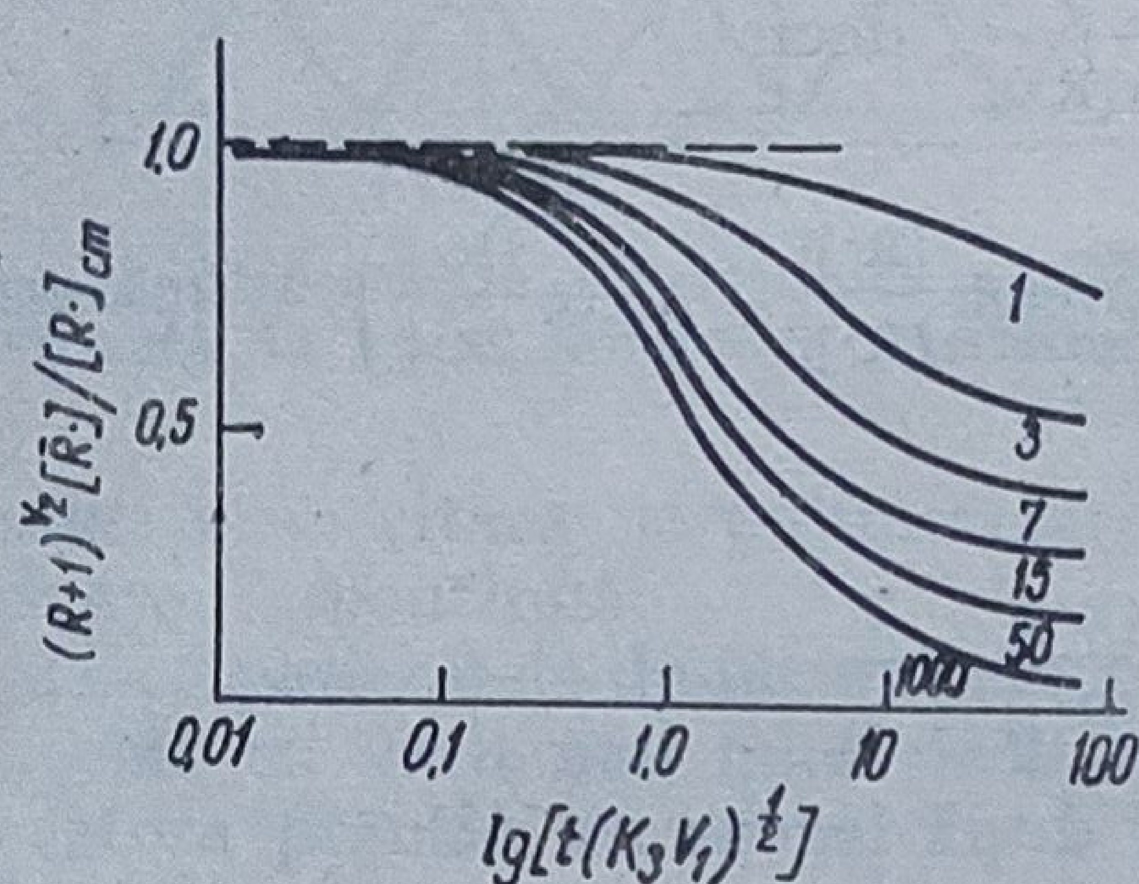


Fig. 69 Curbele teoretice reprezentînd dependenţa $(r+1)^{1/2}[\overline{R^{\bullet}}]/[R^{\bullet}]_s$ de $\log \tau t\ [(\log/t(k_3v_1)^{1/2}]$ pentru diferite valori ale lui r [450]

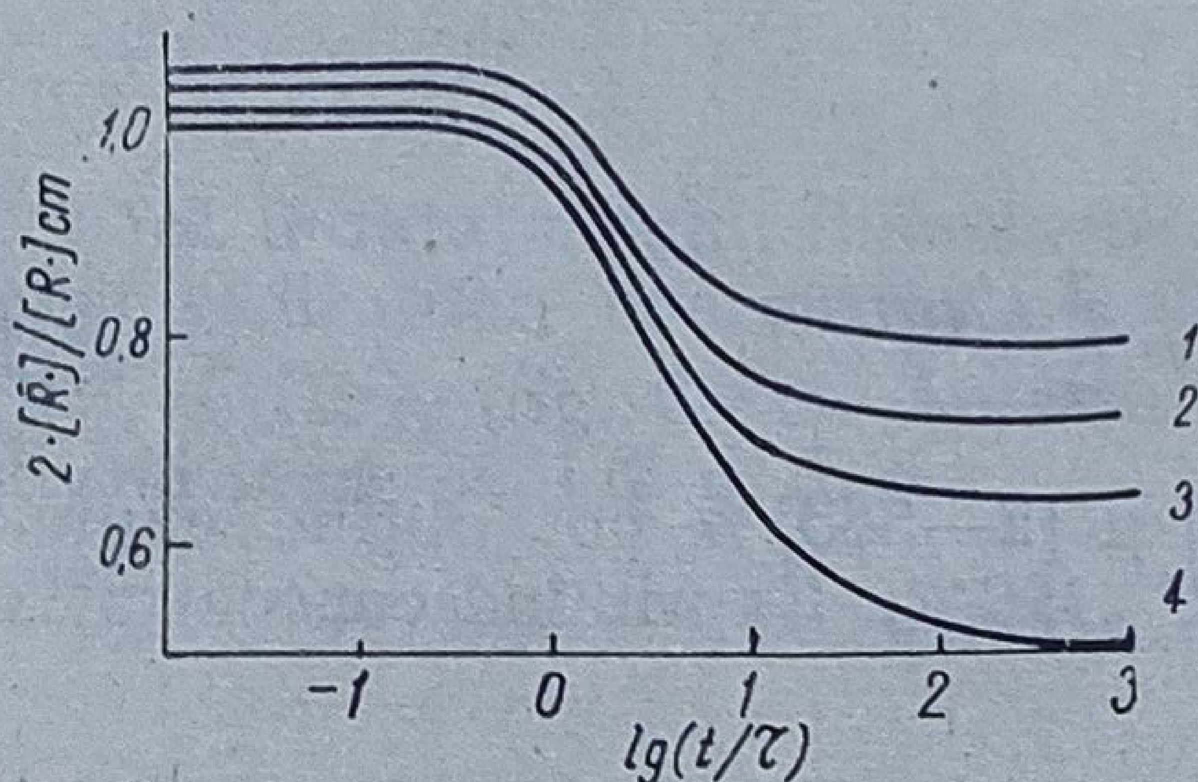


Fig. 70 Dependenţa raportului vitezelor de polimerizare (z) în cazul iluminării continui şi discontinui în funcţie de $\log(t/\tau)$ la diferite raporturi ale vitezelor de reacţie în perioada de iluminare şi întunecare la $r=3$: 1) $z=0{,}2$; 2) $z=0{,}15$; 3) $z=0{,}10$; 4) $z=0$. [450].

unde $m = t/\tau = t(k_3v_1)^{1/2}$; $[R^{\cdot}]_2$ — concentraţia în radicali la finele perioadei luminoase.

În figura 69 sînt reprezentate curbele teoretice ale dependenţei concentraţiei relative a radicalilor multiplicată cu factorul $(r+1)^{1/2}$, de $\log(t/\tau)$. Întrucît viteza reacţiei de polimerizare este proporţională cu concentraţia radicalilor, raportul $\frac{[\overline{R^{\cdot}}]}{[R^{\cdot}]_s}$ poate fi înlocuit cu raportul vitezelor iluminării continui şi discontinui.

Dacă alături de iniţierea fotochimică în sistem este posibilă şi iniţierea termică, ecuaţiile teoretice stabilite devin cu totul aproximative. M. S. Matheson [467] stabileşte o serie de expresii caracteristice pentru cazurile cînd polimerizarea termică nu poate fi exclusă. În figura 70 se prezintă funcţiile $2[\overline{R^{\cdot}}]/[R^{\cdot}]_s$ — $\lg(t/\tau)$ ($r=3$), calculate după ecuaţiile stabilite de acest autor, pentru diferite raporturi ale vitezei termice de iniţiere faţă de cea din iluminarea continuă.

Unele date referitoare la parametrii cinetici principali, determinaţi în regim staţionar şi la constantele absolute caracteristice propagării şi întreruperii, rezultă din tabelele 90, 91.

Cele mai mari abateri de la schema cinetică simplă se manifestă la viteze

Tabela 90

Valorile absolute ale parametrilor cinetici în cazul polimerizării fotoinițiate a acetatului de vinil [143]

Parametrul	Intensitatea iluminării		Unități
	Intensitate redusă	Intensitate mare	
v_1	$1{,}11 \cdot 10^{-9}$	$7{,}29 \cdot 10^{-9}$	$mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$
$v_{2,s}$	$0{,}450 \cdot 10^{-4}$	$1{,}19 \cdot 10^{-4}$	$mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$
τs	4,00	1,50	s
k_2	$0{,}94 \cdot 10^{-3}$	$1{,}01 \cdot 10^{3}$	$l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
k_3	$2{,}83 \cdot 10^{7}$	$3{,}06 \cdot 10^{7}$	$l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$[M^{\cdot}]$	$0{,}44 \cdot 10^{-8}$	$0{,}54 \cdot 10^{-8}$	$mol \cdot l^{-1}$

Tabela 91

Valorile absolute ale constantelor vitezelor de propagare și întrerupere la polimerizarea cîtorva monomeri uzuali [143]

Monomerul	Constantele de viteză, $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$			
	k_2		$k_3 \cdot 10^{-7}$	
	30°C	60°C	30°C	60°C
Acrilat de metil	720	2090	0,22	0,47
Metacrilat de metil	350	705	1,5	1,8
Nitril acrilic	—	1960	—	60
Nitril metacrilic	29	184	1,1	2,3
Stiren	49	145	0,24	0,3
Acetat de vinil	990	2300	2,0	2,9
Clorură de vinil	6800	12300	1200	2300
1,3-Butadienă	25	100	—	—

mici ale sectorului rotativ. Trecerea de la iluminare la întuneric nu este instantanee, iar W. G. Burns și F. S. Dainton [468] au considerat că un model de sector trapezoidal ar descrie mai fidel trecerea luminii. S-a conchis că eroarea în cazurile obișnuite este neglijabilă, abateri mai importante fiind înregistrate tot în cazul vitezelor mici ale sectorului.

C. H. Bamford și colab. [469] au dezvoltat o metodă pentru determinarea constantelor absolute ale vitezelor de reacție, bazată pe modificarea vîscozității mediului în timpul procesului de polimerizare. Se știe că, vîscozitatea unei soluții de polimer depinde atît de concentrație cît și de masa moleculară a polimerului. În regim staționar, la conversii mici, gradul de polimerizare al compusului macromolecular format, este aparent independent de durata procesului, iar creșterea vîscozității se datorește creșterii conversiei.

Viteza creșterii vîscozității cu durata, în polimerizarea termică și fotoinițiată, poate fi corelată cu constantele de viteză, dar nu permite separarea

completă şi determinarea valorilor individuale. Se poate obţine însă o relaţie între constantele de viteză, studiind vîscozitatea mediului în timpul *postefectului fotochimic*, cînd gradul de polimerizare variază instantaneu cu durata, ca şi concentraţia în macroradicali liberi.

Viscozitatea mediului în timpul postefectului fotochimic se defineşte ca diferenţa dintre valoarea momentană a vîscozităţii specifice ideale şi cea calculată, presupunînd că viteza iniţierii se reduce la valoarea celei termice, cînd se produce întreruperea instantanee a luminii. Practic vîscozitatea totală a postefectului se măsoară şi se corelează cu cea obţinută în cazul preefectului, iar din relaţiile rezultate se calculează constantele individuale de viteză, incluzîndu-le însă pe cele ale reacţiei de iniţiere şi transfer.

Mărimile experimentale cerute de această metodă sînt vitezele modificării vîscozităţii în iniţierea termică şi fotochimică, masa moleculară a polimerului şi vîscozitatea caracteristică sistemului în timpul postefectului. Măsurătorile vîscozimetrice trebuiesc conduse în vacuum şi la conversii foarte mici.

Calculele se bazează pe presupunerea că atît iniţierea termică, cît şi cea fotochimică, se produce prin biradicali, iar întreruperea are loc prin disproporţionare. Utilizînd o schemă cinetică originală, autorii au putut aplica metoda la un număr mare de monomeri [469—471]. Deşi schema cinetică nu este general-valabilă, ecuaţiile de bază pot fi aplicate şi altor scheme în care iniţierea decurge prin monoradicali, valorile finale ale constantelor individuale, fiind puţin afectate [471].

Ideea lui C. H. Bamford şi M. J. Dewar, poate fi reprezentată şi în alt mod. În domeniul concentraţiilor foarte mici, variaţia masei moleculare a polimerului (ΔM) poate fi dedusă prin [70]:

$$\frac{d\eta_{sp}}{dt} - [\eta] = \frac{d\Delta M}{dt} \qquad [2-386]$$

ce rezultă din determinarea valorii $[\eta]$. Dacă concentraţia polimerului nu este suficient de mică, în ecuaţia [2—386] se introduce o corecţie η'_{sp}, corespunzătoare concentraţiei mici, exprimată prin [472]:

$$\eta'_{sp} = \frac{\eta_{sp}}{1 + 0{,}28\eta_{sp}} \qquad [2-387]$$

Vîscozitatea intrinsecă poate fi exprimată în funcţie de lungimea lanţului, conform ecuaţiei lui Houwink:

$$[\eta] = k\overline{GP}^{\alpha} \qquad [2-388]$$

În regim staţionar:

$$\frac{d\Delta M}{dt} = v_1^{1/2} \frac{k_2}{k_3^{1/2}} [M] \qquad [2-389]$$

Calculele ulterioare se bazează pe corelarea expresiilor [2—387], [2—388], [2—389] cu cea redînd gradul de polimerizare funcţie de constantele individuale ale vitezelor de reacţie ce se poate deduce pornind de la definiţia sa:

$$\overline{GP} = \frac{\overline{M}}{m_1} \quad [2-390]$$

în care: $\overline{M}$ — masa moleculară a polimerului, m_1 — cea a monomerului. Masa moleculară medie numerică depinde de lungimea medie a catenelor:

$$\overline{GP} = \frac{\overline{M}}{m_1}$$

Dacă se cunoaşte, că într-o cantitate a de polimer, se află N moli:

$$\overline{GP} = \frac{a}{m_1 N}.$$

Considerînd că lungimea medie a catenelor este dată de numărul moleculelor de monomer polimerizate, divizat prin cel al catenelor formate în acelaşi interval de timp, că transferul de lanţ nu se produce, iar viteza formării macromoleculelor se poate asimila cu cea de interacţiune a macroradicalilor în creştere, se poate scrie pentru gradul de polimerizare:

$$\overline{GP} = \frac{k_2[M]_n}{k_{3_1}n^2} \quad [2-391]$$

în care: k_{3_1} — constanta întreruperii prin disproporţionare; n — numărul lanţurilor întrerupte în unitatea de volum, iar $k_{3_1} \cdot n^2$ — numărul lanţurilor întrerupte prin disproporţionare în unitatea de timp şi de volum.

Prin unirea macroradicalilor, întreruperea a două centre active, conduce la formarea unei singure macromolecule, deci:

$$\overline{GP} = \frac{k_2[M]_n}{\frac{1}{2}k_{3_2}n^2} \quad [2-392]$$

Dacă macroradicalii se recombină în aceeaşi măsură în care se disproporţionează, rezultă că:

$$\overline{GP} = \frac{k_2 n[M]}{(k_{3_1} + 1/2k_{3_2})n^2} = \frac{k_2 n[M]}{1/2(1+\lambda)k_3 n^2} \quad [2-393]$$

în care λ — fracţiunea macroradicalilor participanţi la disproporţionare, deci:

$$k_{3_1} = \lambda k_3 \text{ şi } k_{3_2} = (1-\lambda)k_3 \quad [2-394]$$

Atunci cînd polimerizarea decurge cu monomer pur, la grade mici de transformare, gradul de polimerizare va fi influenţat doar de transferul către monomer şi în acest caz:

$$\overline{GP} = \frac{k_2 n[M]}{\frac{1}{2}(1+\lambda)k_3 n^2 + k_M n[M]} \qquad [2-395]$$

unde k_M — constanta de transfer către monomer. Corelînd această expresie cu [2—387], [2—388] şi [2—389] urmează că:

$$\frac{d\eta_{sp}}{dt} = k\left[\frac{k_2[M]n_s}{k_3 n_s^2 + k_M[M]n_s}\right]^{\alpha} \frac{k_2}{k_3^{1/2}} v_1^{1/2}\,[M] \qquad [2-396]$$

(unde indicele s indică regimul staţionar) în care v_1 — suma vitezelor iniţierii termice şi fotochimice; n_s — concentraţia macroradicalilor în regim staţionar.

Deoarece

$$k_3 n_s^2 = v_1, \quad \frac{d\eta_{sp}}{dt} = k\left[\frac{(k_3 v_1)^{1/2}}{k_2[M]} + \frac{k_M}{k_2}\right]^{-\alpha} \frac{k_2}{k_3^{1/2}} v_1^{1/2}\,[M] \qquad [2-397]$$

Integrînd ecuaţia [2—397], se obţine:

$$\Delta\eta_{sp} = k\left[\frac{(k_3 v_1)^{1/2}}{k_2[M]} + \frac{k_M}{k_2}\right]^{-\alpha} \frac{k_2}{k_3^{1/2}} v_1^{1/2}\,[M]\,t \qquad [2-398]$$

Din ecuaţiile [2—388]—[2—397] şi [2—398], se pot determina valorile $k_2/k_3^{1/2}$, k_M/k_2 şi $v_1^{1/2}$.

Studiul influenţei unei game largi de valori pentru intensitatea luminii, permite determinarea vitezei termice de iniţiere.

Pentru găsirea constantelor absolute este necesară aplicarea ecuaţiei [2—386], valabilă pentru regim staţionar. În acest scop pare comodă folosirea încetinirii polimerizării după îndepărtarea luminii, măsurînd valoarea $(\Delta\eta_{sp})_{ns}$ care contribuie la creşterea vîscozităţii specifice, după întreruperea iluminării:

$$(\Delta\eta_{sp})_{ns} = \int_{n}^{n'} [\eta]\; d\,\Delta M \qquad [2-399]$$

unde n'_s — concentraţia staţionară în macroradicali, corespunzătoare iniţierii pur termice. În domeniul nestaţionar $[\eta]$ îşi modifică valoarea, la:

$$[\eta] = k\left[\frac{k_2[M]n}{k_0 n^2 + k_M[M]n}\right]^{\alpha}. \qquad [2-400]$$

Variabilele n, ΔM şi t sînt legate prin:

$$\frac{d\Delta M}{dt} = k_2 [M] n \quad [2-401]$$

$$\frac{dn}{dt} = -k_3 n^2 + v_1' \quad [2-402]$$

unde v_1' — viteza iniţierii termice.

Ecuaţia [2—399] în genere poate fi integrată dacă α se reprezintă ca p/q unde p şi q sînt cifre întregi cu valoare mică. Astfel α poate fi considerat 2/3 sau 3/4. Dar chiar în aceste condiţii ecuaţia [2—399], ia o formă extrem de complicată.

O altă metodă, propusă ulterior de către W. V. Smith şi R. H.Ewart [473], implică o reacţie de polimerizare în emulsie. Conform ipotezei lui Smith—Ewart radicalii iniţiatori formaţi în faza apoasă difuzează în faza de monomer emulsionat, iniţiind polimerizarea. Se presupune că întreruperea într-o particulă de polimer dată, este rapidă în comparaţie cu viteza lor de pătrundere în aceasta. Deci, în orice moment macroradicalii în creştere sînt prezenţi în jumătate din numărul particulelor de polimer. Concentraţia momentană în macroradicali se deduce din numărul particulelor de polimer existente în momentul dat, evaluat prin microscopie electronică sau din concentraţia latexului şi din mărimea lor. Constanta k_2 poate fi prin urmare obţinută, căci viteza polimerizării se reduce de fapt la $k_2[M][R\cdot]$, $[M]$ fiind o mărime cunoscută. Valoarea constantei k_3 se calculează din viteza şi gradul de polimerizare, determinate în regim staţionar, în condiţiile polimerizării în masă.

Constantele de viteză au fost calculate pentru numeroşi monomeri găsindu-se în genere, pentru k_2, valori cuprinse între 1—2 000 $mol^{-1}\,l^{-1}s^{-1}$, iar pentru k_3 între 10^6—10^8 $mol^{-1}l^{-1}s^{-1}$. Cîteva exemple sînt date în tabelele 92—97.

Tabela 92

Valoarea k_2/k_3 în cazul stirenului, determinată prin diferite metode

Temperatura °C	$k_2/k_3 \cdot 10^6$	Metoda de determinare	Literatura
0	3,8	Viscozimetrică	[469]
25	6,7		
10	0,54	A sectorului rotativ	[476]
30	1,09		
50	1,895		
30	4,9	Idem	[477]
15	2	Cinetică iniţială nestaţionară (interferometrie)	[462]
15	0,7	Idem (permeabilitate dielectrică)	[463]
20	0,55	A sectorului rotativ	[478]
15	1,33	Cinetică iniţială nestaţionară	[479]
30	1,09	A sectorului rotativ	[480]
15	1,0	Idem	[481]
20	0,6	Iradiere de scurtă durată	[70]

Tabela 93

Valoarea k_2/k_3 în cazul metacrilatului de metil, determinată de diferiţi autori, prin diferite metode [70]

Temperatura °C	$k_2/k_3 \cdot 10^6$	Metoda de determinare	Literatura
0	16,0	Vîscozimetrică	[482]
5	7,8	A sectorului rotativ	[483]
15	15	Cinetică iniţială nestaţionară (interferometrie)	[462]
15	11	Cinetică iniţială nestaţionară (permeabilitate dielectrică)	[463]
25	27	A sectorului rotativ	[484]
30	10,9	Idem	[483]
50	16,06		
60	20,6		
23,5	4,7	Idem	[485]
36	6,0		
50,5	8,4		
22	15,2	Cinetică iniţială nestaţionară (dilatometrie)	[333]
30	10,9	A sectorului rotativ	[333]
15	6,75	Cinetică iniţială nestaţionară (interferometrie)	[462]
25	11,0	A sectorului rotativ	[486]
30	14,	Idem	[390]
50	19		
30	13,6	Cinetică iniţială nestaţionară (termocuplu)	[461]
30	7,4	Idem (termistor)	[479]
35	8,1		
40	8,9		
32	19	Idem (termocuplu)	[487]

Tabela 94

Valoarea $k_2/k_3^{1/2}$ pentru esterii acidului metacrilic, determinată prin diferite metode, de diferiţi autori

Monomerul (esterul)	Temperatura °C	$k_2/k_3^{1/2}$	Metoda de determinare	Literatura
etilic	60	0,104	Peroxid de benzoil marcat	[489]
propilic	30	0,07	Viteză de iniţiere	[490]
n-butilic	30	0,116	Idem	[490]
	60	0,20	Idem	[491]
	60	0,14—0,20	Măsurarea $\overline{GP}$	[492]
i-butilic	60	0,13—0,18		[493]
	50	0,12—0,15	Idem	
	70	0,16—0,21		
Cetilic	30	0,065	Idem	[494]
	70	0,06		
Ciclohexilic	60	0,22	Peroxid de benzoil marcat	[489]
Fenilic	60	0,21	Idem	[489]
Benzilic	60	0,4	Idem	[489]

Tabela 95

Valoarea k_2/k_3 determinată prin diferite metode de diferiţi autori, în cazul acetatului de vinil [70]

Temperatura °C	$k_2/k_3 \cdot 10^6$	Metoda de determinare	Literatura
16	1,8	A sectorului rotativ	[488]
0	12,7	Vîscozimetrică	[489]
25	17,2	A sectorului rotativ	[490]
50	22,6		
25	17	Idem	[491]
15	20	Cinetică iniţială nestaţionară (interferometrie)	[462]
16	25,8	Idem (termocuplu)	[492]
49,8	53,2		
20	10,8	Idem (termistor)	[493]

Tabela 96

Valoarea k_2/k_3 determinată de diferiţi autori prin diferite metode, în cazul nitrilului acrilic [70]

Temperatura °C	$k_2/k_3 \cdot 10^6$	Metoda de determinare	Literatura
60	2,5	A sectorului rotativ	[494]
50	2,7	Idem	[495]
25	3,4	A sectorului rotativ, cu înregistrarea adiabatică a încălzirii	[496]
25	10,4	Cinetică iniţială nestaţionară (termocuplu)	[497]
20	1,9	Iradiere de scurtă durată	[70]
25	28	Polimerizare prin postiluminare	[498]

Tabela 97

Constantele de polimerizare ale acrilamidei şi derivaţilor săi

Monomerul	Temperatura °C	$k_2/k_3^{1/2}$	$k_2/k_3 \cdot 10^6$	k_2	$k_3 \cdot 10^{-7}$	Literatura
Acrilamida	25	4,7	1250	18000	1,45	[499]
	50	3,9	—	—	—	[500]
Metacrilamida	25	0,20	48,5	800	1,65	[501]
N,N dimetilacrilamida	50	1,78	296	11000	3,8	[502]

Alte metode urmăresc stabilirea constantelor absolute de reacţie, utilizînd vitezele de iniţiere şi întîrziere. Metodele bazate pe determinarea vitezelor de iniţiere servesc la găsirea constantelor absolute, la stabilirea eficienţei iniţierii sau randamentului cuantic, dacă este vorba de procese de foto-

polimerizare. Ele sînt de asemenea utile la estimarea vitezei de formare a radicalilor, în reacţii ce interesează alte domenii. Dacă constantele vitezei de creştere şi întrerupere se cunosc, viteza de iniţiere (v_1) se calculează simplu din viteza de polimerizare (ecuaţia [2—353]). Cînd aceste date nu se cunosc ea se calculează din ecuaţia [2—353] şi [2—365], dacă mecanismul întreruperii este ştiut, iar transferul de lanţ absent sau neglijabil. Dacă mecanismul întreruperii nu se cunoaşte valoarea v_1 obţinută nu se mai divide prin doi.

O metodă ulterioară, simplă, implică folosirea unui iniţiator care se descompune cu viteză determinată, sau a unui sistem redox, pentru care viteza de formare a radicalilor este cunoscută. Prin compararea vitezelor utilizînd ecuaţia [2—353], rezultă constantele urmărite. Această metodă, pleacă însă de la presupunerea că eficienţa iniţiatorului este egală cu unitatea, sau că este aceeaşi cu a unor sisteme verificate anterior (în realitate ea depinde de natura monomerului). Pentru iniţiatori, caracterizaţi prin perioade reduse de înjumătăţire, aceasta poate fi uşor dedusă din *curba conversie-timp*. Atunci cînd se cunoaşte $k_2/k_3^{1/2}$ pentru monomerul respectiv, este posibilă determinarea eficienţei iniţiatorului [474].

Reacţiile de polimerizare se conduc în aşa fel, încît monomerii funcţionează ca acceptori radicalici, prevenind întreruperea radicalilor primari. Introducerea unui al doilea acceptor care să lucreze simultan cu monomerul, jucînd rol de inhibitor, va suprima complet polimerizarea pînă în momentul consumării totale a monomerului. Apoi, viteza polimerizării creşte rapid la valoarea sa normală. Perioada de inducţie, este proporţională cu concentraţia inhibitorului, viteza de iniţiere putînd fi calculată din mărimea sa.

Pentru a realiza o estimare reală a vitezei de iniţiere prin tehnica cu inhibitori, trebuie respectată condiţia ca inhibitorul şi monomerul să nu sufere stabilizări prin recombinare; în acest caz numărul de radicali cu care reacţionează fiecare moleculă de monomer este cunoscut.

Numeroşi radicali stabili, utilizaţi ca inhibitori, sînt puternic coloraţi, consumul lor putînd fi simplu urmărit prin măsurători de absorbţia luminii. Un inhibitor eficient în multe sisteme este $FeCl_3$, reacţia constînd în extragerea clorului şi transformarea acceptorului în $FeCl_2$, reacţie ce poate fi studiată volumetric.

Rezultate asemănătoare pot fi obţinute şi prin folosirea întîrzietorilor, care reduc viteza polimerizării, fără a o suprima. Considerînd că valoarea normală a vitezei de polimerizare se instaurează după consumarea întîrzietorului, evaluarea vitezei de iniţiere se face ca şi în cazul precedent cînd acceptorul radicalic a jucat rol de inhibitor.

Vitezele de iniţiere pot fi de asemenea determinate din compararea lungimii lanţului cinetic şi a vitezei de polimerizare, folosind ecuaţia [2—353] şi [2—356]. Dacă iniţierea se produce doar prin fixarea restului de iniţiator la molecula de monomer, iar acesta nu se încorporează şi în polimer, lungimea lanţului cinetic poate fi determinată estimînd numărul de radicali proveniţi din iniţiator, existent într-o cantitate de polimer. Spre a putea aplica această metodă trebuie să se dispună de o tehnică analitică suficient de precisă în detectarea concentraţiilor mici de radicali. Complicaţii apar atunci cînd

se produce transferul către inițiator, cînd pentru un lanț cinetic se consumă mai mult decît un rest de inițiator. Această dificultate poate fi depășită prin utilizarea amestecurilor de inițiatori dintre care unul să fie marcat [421].

În acest caz, în timp ce viteza de polimerizare crește, concentrația radicalilor în stare staționară și transferul către inițiator cresc, și se produce fixarea în măsură mai mare a resturilor marcate. Viteza reală a inițierii rezultă prin extrapolarea celei aparente la viteza de polimerizare zero, deci cînd transferu de lanț este nul.

În sfîrșit este de menționat, *metoda interferenței spațiale*. Dacă se iradiază un sistem, conținînd un compus capabil să polimerizeze fotochimic, utilizînd două fascicule de lumină, paralele spre exemplu, în funcție de distanța dintre ele sînt posibile două cazuri. Dacă această distanță este suficient de mare, în așa fel ca difuzia radicalilor dintr-o zonă de reacție în alta să fie net mai mare ca durata de existență a radicalilor viteza de polimerizare va reprezenta suma vitezelor celor două procese, proprii celor două fascicule. Dacă iradierea sa realizează cu două fascicule identice ca intensitate, viteza de reacție va fi de două ori mai mare decît dacă iradierea s-ar realiza cu un singur fascico .

Pe de altă parte, cînd distanța dintre fasciculele luminoase este mică, radicalii formați într-o zonă de reacție, au timp să difuzeze în zona vecină; în acest caz nu se suprapun vitezele de polimerizare ci cele de inițiere. Întrucît viteza globală a reacției în acest caz este proporțională cu rădăcina pătrată din viteza de inițiere, în cazul fasciculelor identice ea va fi cu $\sqrt{2}$ ori mai mare ca în cazul iradierii cu un singur fascicul.

La baza acestei metode stau aceleași presupuneri ca și la cea a sectorului rotativ. S-a dovedit, în cazul polimerizării metacrilatului de metil în fază gazoasă că viteza de reacție depinde de distanța dintre cele două fascicule luminoase.

2.5.7.5. Cinetica reacției de transfer de lanț și inhibare

Cercetînd polimerizarea metracrilatului de metil P. J. Flory [475] a presupus că în timpul polimerizării vinilice sînt posibile procese secundare ce reduc gradul de polimerizare, deci limitează creșterea macromoleculei. Asemenea efecte rezultă prin interacțiunea macroradicalilor cu moleculele de solvent, monomer, polimer, inițiator, etc. Reacțiile de transfer concurează reacția de creștere, de aceea lungimea lanțului macromolecular va fi determinată de raportul dintre vitezele acestor două procese.

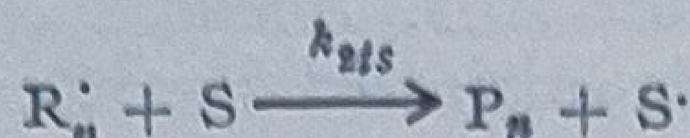
Schema cinetică în acest caz se complică prin următoarele reacții principale:

Transferul către monomer:



$$R_n^{\cdot} + M \xrightarrow{k_{atm}} P_n + M^{\cdot} \qquad [2-403]$$

către solvent:



Reiniţierea prin intermediul radicalilor nou formaţi:



S — este substanţa străină prezentă în mediul de reacţie, îndeplinind rol de *agent de transfer de lanţ*.

În regim staţionar, sînt valabile următoarele ecuaţii:

$$\frac{d[R^{\cdot}]}{dt} = v_1 - k_{2tm}[M][R^{\cdot}] - k_{2ts}[S][R^{\cdot}] + k_{2m}[M][M^{\cdot}] + k_{2s}[M][S^{\cdot}] - k_3[R^{\cdot}]^2 = 0 \quad [2-405]$$

$$\frac{d[M^{\cdot}]}{dt} = k_{2tm}[M][R^{\cdot}] - k_{2m}[M][M^{\cdot}] = 0 \quad [2-406]$$

$$\frac{d[S^{\cdot}]}{dt} = k_{2ts}[S][R^{\cdot}] - k_{2s}[M][S^{\cdot}] = 0 \quad [2-407]$$

Din ecuaţiile [2—405] — [2—407] rezultă că:

$$v_1 = k_3[R^{\cdot}]^2$$

deci expresia pentru viteză va fi:

$$v = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_2}{k_3^{1/2}}[M]v_1^{1/2} \quad [2-408]$$

Rezultă concluzia că în conformitate cu simplificările făcute la tratarea cineticii proceselor de polimerizare, transferul de lanţ n-ar trebui să influenţeze valoarea vitezei de reacţie. Totuşi, atunci cînd în sistem există substanţe capabile să reacţioneze cu macroradicalii formînd noi radicali mai puţin activi, sau chiar inactivi, viteza de reacţie nu numai că se reduce dar poate deveni nulă. Ea poate scădea sub valoarea dată de ecuaţia [2—408] atunci cînd au loc reacţii secundare ca:



Influenţa cea mai importantă a transferului de lanţ se manifestă asupra gradului de polimerizare al polimerului final, care în acest caz se poate exprima prin:

$$\overline{GP} = \frac{k_2[M]}{(k_{3_1} + k_{3_2}/2)[R^{\cdot}] + k_{2tm}[M] + k_{2ts}[S]} \quad [2-410]$$

sau

$$\frac{1}{\overline{GP}} = \frac{(k_{31} + k_{32})[R\cdot]}{k_2[M]} + \frac{k_{2tm}}{k_2} + \frac{k_{2ts}[S]}{k_2[M]} =$$

[2—411]

$$= \frac{(k_{31} + k_{32}/2)v_1^{1/2}}{(k_{31} + k_{32})^{1/2}k_2[M]} + \frac{k_{2tm}}{k_2} + \frac{k_{2ts}[S]}{k_2[M]}$$

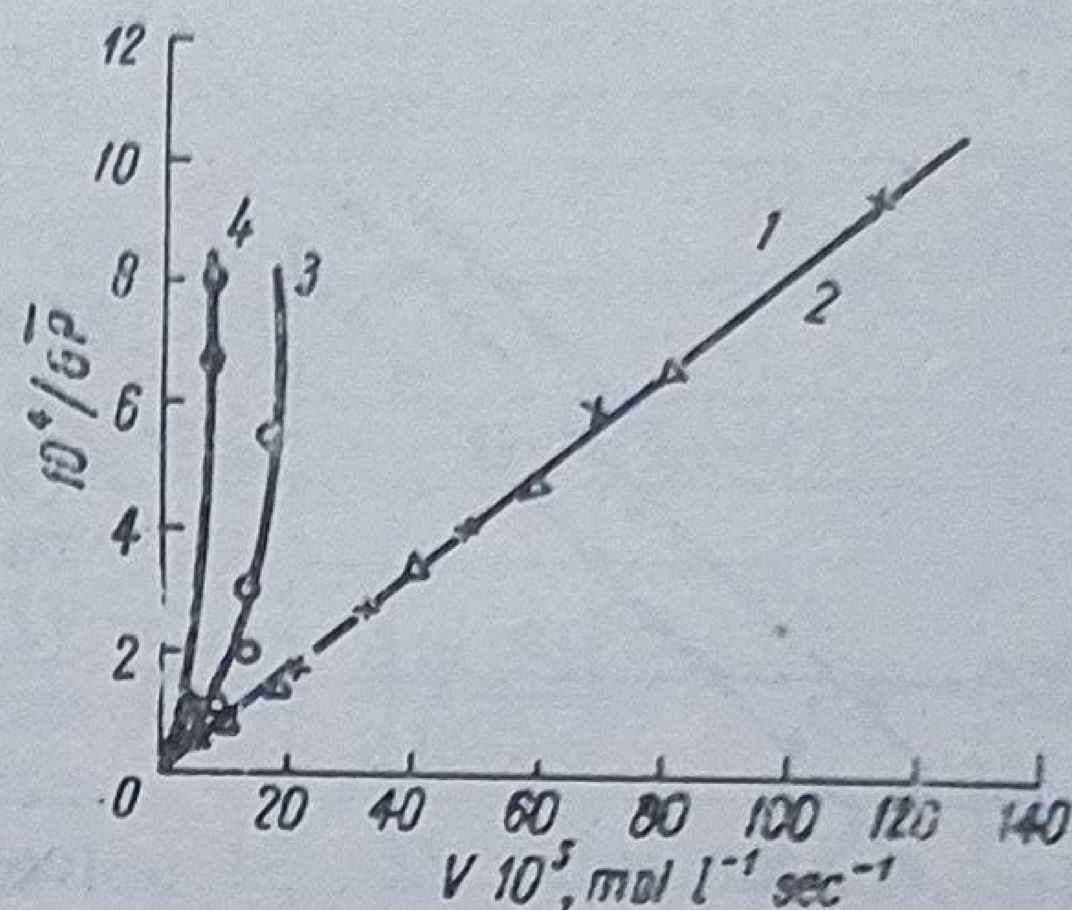


Fig. 71 Dependenţa $1/\overline{GP}$ în funcţie de v pentru polimerizarea iniţiată a metacrilatului de metil: 1,2) peroxid de benzoil şi dinitrilul acidului azobisizobutironitrilic; 3) hidroperoxidul de cumen; 4) hidroperoxidul butilului terţiar [466]

Primul termen al ecuaţiei [2—411] reprezintă tocmai gradul mediu de polimerizare calculat în condiţiile absenţei transferului de lanţ, pe care îl notăm cu $1/\overline{GP}_0$. Atunci cînd transferul către monomer nu poate fi anulat, gradul mediu de polimerizare în absenţa altor agenţi de transfer, este dat de primii doi termeni ai ecuaţiei [2—411]. În acest caz se poate scrie:

$$\frac{1}{\overline{GP}} = \frac{1}{\overline{GP}_0} + \frac{k_{2ts}}{k_2} \cdot \frac{[S]}{[M]} \qquad [2—412]$$

Ecuaţia [2—412] a fost dedusă de F. R. Mayo [413] şi-i poartă numele.

Iniţiatorii pot şi ei lua parte la reacţiile de transfer şi atunci în calcule, similar termenului [S] se mai poate introduce un altul [I]. Ecuaţia conţinînd un asemenea termen arată că transferul către iniţiator poate fi marcat prin stabilirea unei dependenţe neliniare între $1/\overline{GP}$ şi viteza de polimerizare sau $[I]^{1/2}$ [330]; totuşi, cînd concentraţia în iniţiator este neglijabilă, dependenţa devine liniară. În figura 71 sînt reprezentate rezultatele determinării $1/\overline{GP}$, obţinute la diferite viteze ale reacţiei de polimerizare ale metacrilatului de metil în prezenţa diferiţilor iniţiatori. Rezultă că numai doi dintre iniţiatorii studiaţi (peroxidul de benzoil şi dinitrilul acidului bisazoizobutironitrilic) nu iau parte la transferul de lanţ.

Cîteva date privind dependenţa vitezei de polimerizare de concentraţia iniţiatorului şi a solventului, în condiţiile manifestării transferului de lanţ, rezultă din figurile 72, respectiv 73.

Valoarea k_{2ts}/k_2 se numeşte *constantă de transfer prin intermediul solventului* şi se notează cu C_S. În mod analog, raporturile k_{2tm}/k_2, k_{2ti}/k_2, k_{2tp}/k_2 se numesc respectiv *constante de transfer prin intermediul monomerului, iniţiatorului sau polimerului* şi se notează cu C purtînd indici care exprimă denumirea agentului de transfer. Aceste constante pot fi determinate în diferite moduri, cel mai frecvent cu ecuaţia [2—411], sau o altă ecuaţie echivalentă, conţinînd termenii vitezei de polimerizare. Constanta de transfer către monomer, s-a obţinut din reprezentarea $1/\overline{GP}$ în funcţie de viteza de polimerizare, C_m reprezentînd intersecţia dreptei obţinute cu axa $1/\overline{GP}$. Pentru alţi agenţi de transfer, valoarea constantelor rezultă din reprezentarea $1/\overline{GP}$, funcţie de $[S]/[M]$ ($[S]$ — concentraţia agen-

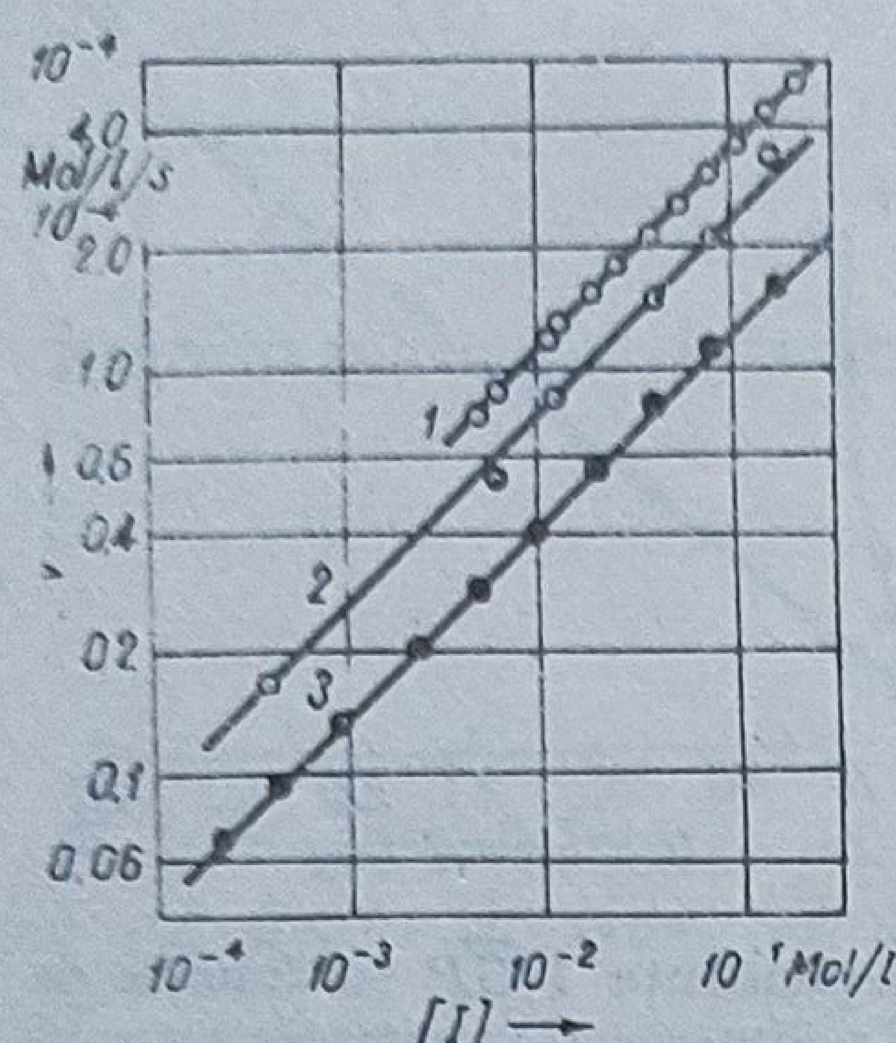


Fig. 72 Dependenţa vitezei de polimerizare în stadiul iniţial al procesului, de concentraţia iniţiatorului, în reprezentare dublu logaritmică: 1) metacrilat de metil în prezenţa azoizobutironitrilului, la 50 °C; 2) stiren în prezenţa peroxidului de benzoil, la 60 °C; 3) metacrilat de metil în prezenţa peroxidului de benzoil, la temperatura de 50 °C [503]

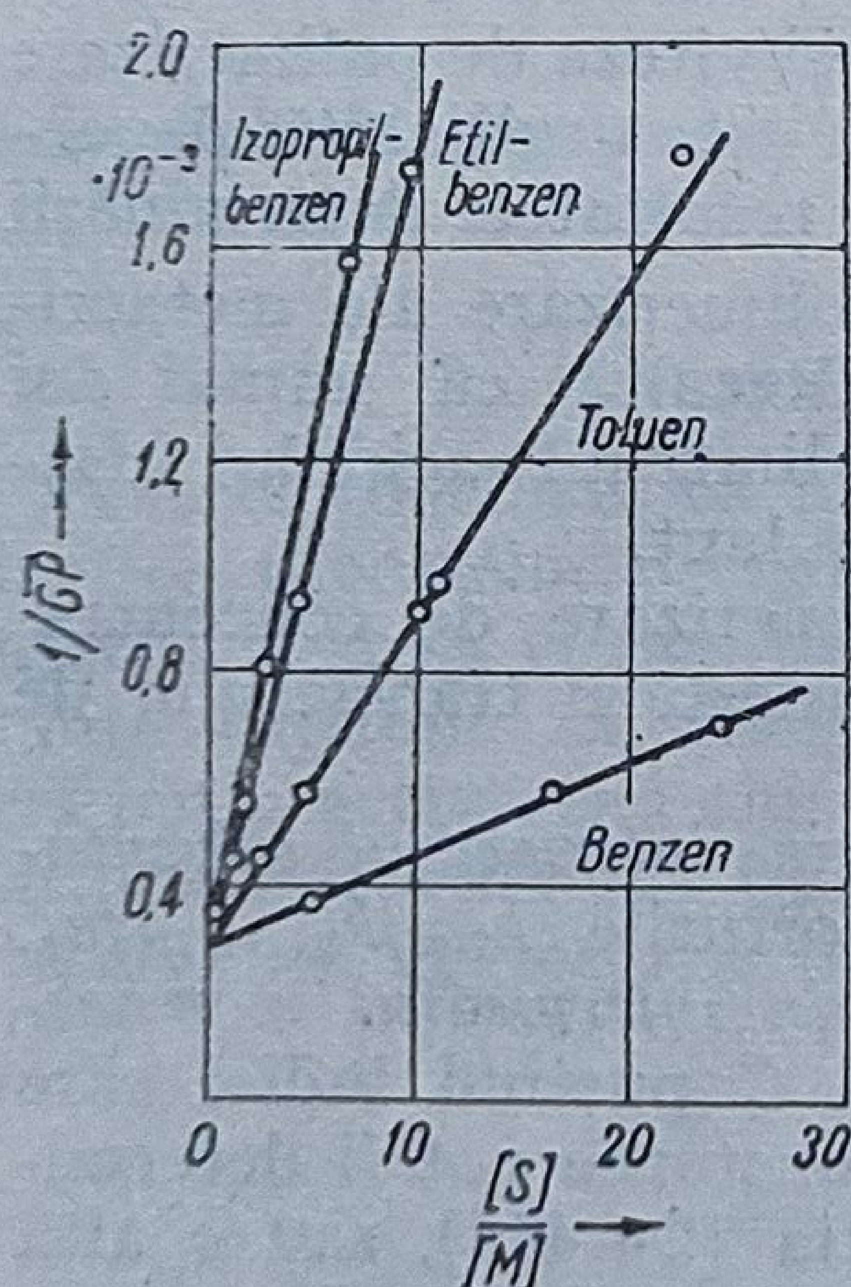


Fig. 73 Dependenţa gradului de polimerizare de concentraţia solventului [S] [M], în cazul polimerizării stirenului, în diferiţi solvenţi, la temperatura de 100 °C [503]

tului de transfer) cînd tăietura pe axa $1/\overline{GP}$ reprezintă $1/\overline{GP}_0$, iar panta dreptei constanta respectivă. Spre a obţine date pentru o asemenea reprezentare, viteza de polimerizare se menţine constantă, iar raportul [S]/[M] variază, modificînd [S] cu ajutorul unui diluant inert. De asemenea raportul $[I]^{1/2}/M$ se menţine constant, cu excepţia cazului cînd agentul de transfer este o substanţă deosebit de reactivă şi intervine în concentraţii mici. În această eventualitate valoarea constantei de transfer poate fi determinată, urmărind consumul agentului *S* şi al monomerului [504, 505].

Atunci cînd reacţia de polimerizare furnizează compuşi cu mase moleculare mici, ecuaţiile cinetice se corectează luînd în considerare cantitatea de monomer consumată în procesul de reiniţiere.

J. C. Bevington [506] discută determinarea constantelor de transfer prin studierea fixării agentului de transfer la catenele macromoleculare, bazată pe analiza polimerului prin metode sensibile (spre exemplu cu trasor radioactiv). Rezultatele unei asemenea analize sînt crescute dacă legarea agentului se produce prin copolimerizare [507].

Din schema [2—348], completată cu ecuaţiile exprimînd transferul de lanţ ([2—403] şi [2—404]) este posibil calculul vitezei de consum a monomerului utilizînd ecuaţia:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_2[M][R^\cdot] + k_{2tm}[M][R^\cdot] + k_{2m}[M][M^\cdot] + k_{2ts}[M][S^\cdot] \quad [2-413]$$

Pentru consumul substanţei S, se poate scrie:

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_{2ts}[S][R^\cdot] \quad [2-414]$$

Neglijînd transferul de lanţ către moleculele de monomer şi reacţia acestuia cu radicalii $[M^\cdot]$, atunci cînd viteza reacţiei de

reînnoire a catenei este egală cu viteza de transfer de lanț prin intermediul moleculelor de solvent (ecuația [2—407]) este valabilă expresia:

$$-\left(\frac{d[M]}{dt}\right) \Big/ -\left(\frac{d[S]}{dt}\right) = \frac{k_2}{k_{2ts}} \frac{[M]}{[S]} + 1 \qquad [2-415]$$

cînd valoarea lui $\overline{GP}$ este mare $[M]/[S]\ C_s \gg 1$ și ecuația [2—415] ia o formă mai simplă:

$$-\left(\frac{d[S]}{dt}\right) \Big/ -\left(\frac{d[M]}{dt}\right) = C_s \frac{[S]}{[M]} \text{ sau } C_s = \frac{d\lg[S]}{d\lg[M]} \qquad [2-416]$$

Astfel panta dreptei log[S] în funcție de log[M], dă valoarea C_s.

Rezultatele obținute pentru C_s din ecuația [2—416] se confruntă cu cele obținute prin determinarea maselor moleculare. Aceste două tehnici, de obicei concordă bine. Determinarea constantei de transfer către solvent prin această metodă este destul de comodă pentru aplicații practice. Măsurarea concentrației agentului de transfer se poate realiza prin titrare directă sau fotocolorimetric. În multe cazuri excesul de agent S a fost determinat cu ajutorul atomilor marcați.

În cazul utilizării drept agenți de transfer a mercaptanilor agentul nereacționat se determină ușor prin metoda titrării ampelometrice cu azotat de argint. Introducerea în mercaptan a sulfului marcat S^{35} dă o posibilitate dozării cantitative a resturilor agentului de transfer fixat la polimer.

Pentru determinarea constantei de transfer prin intermediul monomerului, reacția se efectuează în absența solvenților (în masă). Dacă transferul de lanț prin intermediul inițiatorului și polimerului nu se manifestă, constantele de transfer către monomer și solvent (C_m și C_s) se pot găsi din ecuația:

$$\frac{1}{\overline{GP}} = \frac{1/2(1+\lambda)k_3}{k_2^2} \frac{v}{[M]^2} + C_m \qquad [2-417]$$

Dependența directă $1/\overline{GP} - v[M]^2$ determină pe axa $1/\overline{GP}$ o tăietură egală cu C_m. În figura 74 este redată o asemenea dependență pentru polimerizarea metacrilatului de metil.

De cele mai multe ori transferul către inițiator și polimer pot fi neglijate întrucît concentrația inițiatorilor este foarte mică, iar procesul se studiază la grade mici de transformare a monomerilor în polimer.

Există inițiatori, de natura azonitrililor care practic nu participă la reacțiile de transfer. Alți agenți de natura compușilor peroxidici dimpotrivă manifestă tendință pronunțată de a favoriza acest tip de reac-

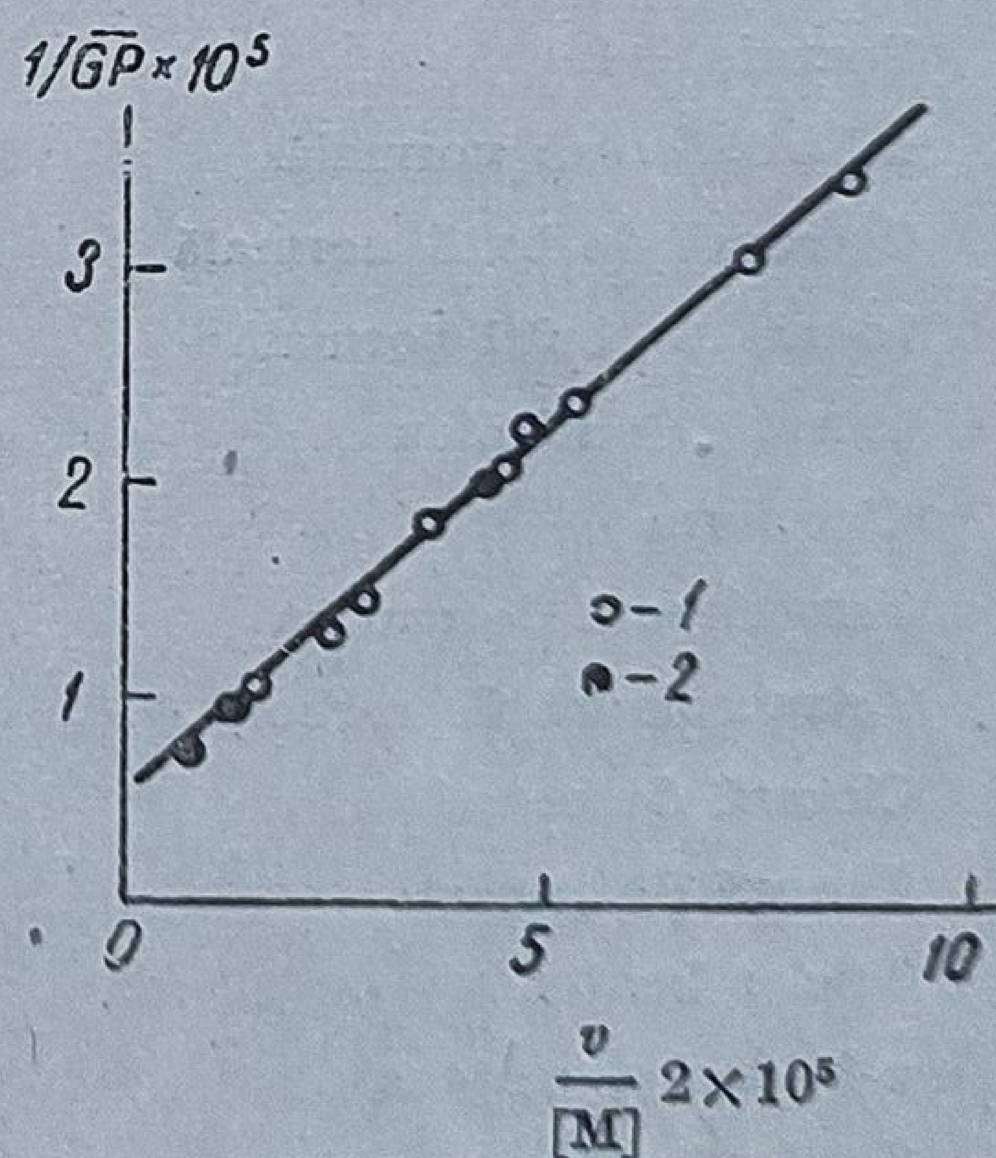


Fig. 74 Dependența $1/\overline{GP}$ de $v/[M]^2$ pentru polimerizarea metacrilatului de metil, la temperatura de 50°C: 1) în prezența dinitrilului acidului azoizobutiric; 2) fotoinițiere [70]

ţie, de aceea utilizarea lor nu este recomandabilă, atunci cînd se studiază transferul de lanţ provocat de un alt agent.

Procesele de transfer prin intermediul polimerului capătă însemnătate din ce în ce mai mare pe măsura creşterii concentraţiei compusului macromolecular în sistem. Pentru determinarea ramificării polimerilor şi constantelor corespunzătoare de transfer prin intermediul polimerului se utilizează adesea metoda analizei grupelor finale.

Unele valori pentru diferitele constante de transfer sînt cuprinse în tabelele 98—101.

Tabela 98

Constantele de transfer de lanţ prin intermediul radicalilor polistirenici [466] (temperatura 60 °C)

Compusul	$C_s \cdot 10^5$	$E_s - E_2^*$
Ciclohexan	0,24	13,4
Benzen	0,18	14,8
Toluen	1,25	10,1
Etilbenzen	6,7	5,5
Izopropilbenzen	8,2	5,5
Terţiar-butilbenzen	0,6	13,7
Decalină	4	—
Difenilmetan	23	3,7
Trifenilmetan	35	5,1
Fluoren	750	3,1
Pentafeniletan	200000	—
n-Butilclorură normală	0,4	—
Bromură de butil normală	0,6	—
Iodură de butil normală	18,5	—
Clorură de metilen	1,5	—
Cloroform	5	—
Tetraclorură de carbon	920	—
Tetrabromură de carbon	136000	—
Clorură de benzil	15,6	—
Clorură de benzal	500	
Triclor benzen	575	
n-Dodecilmercaptan	19	
Terţiar-butilmercaptan	3,6	
Tioglicolat de etil	58	
n-Butilmercaptan	22	

Tabela 99

Constantele de transfer prin intermediul radicalilor de poli(metacrilat de metil) [466]

Compusul	$C \cdot 10^5$
La temperatura de 60°C:	
n-butilmercaptan	0,67
i-propilmercaptan	0,38
Glicolat de etil	0,63
Benzotiol	2,7
La temperatura de 80°C:	
Benzen	0,75
Terțiar-butil benzen	2,60
Toluen	5,25
Etil benzen	13,5
i-propilbenzen	19,0
Clorbenzen	2,0
Metilcloroform	6,0
Cloroform	14,0
Tetraclorură de carbon	23,9
Clorură de butil	12,0

Tabela 100

Constantele de transfer pentru sistemul monomer-solvent la temperatura de 60°C [466]

Solventul	Constanta de transfer de lanț				
	Stiren	Metacrilat de metil	Nitril acrilic	Acrilat de metil	Acetat de vinil
Benzen	0,018	0,075	2,46	0,045	3
Toluen	0,125	0,525	5,83	2,7	21
Etil benzen	0,67	1,35	35,7	—	55
Tetraclorură de carbon	90	2,4	0,85	1,26	10^4
Tetrabromură de carbon	$13,6 \cdot 10^3$	$3,3 \cdot 10^3$	—	$4,1 \cdot 10^3$	$40 \cdot 10^4$
n-Butilmercaptan	$22 \cdot 10^4$	$6,7 \cdot 10^3$	—	$1,69 \cdot 10^4$	$48 \cdot 10^4$

Tabela 101

Constantele de autotransfer [466]

Monomerul	T°C	$C_m \cdot 10^4$
Stiren	60	0,60
Metacrilat de metil	60	0,1; 0,5; 0,07
Acrilat de metil	60	0,07—0,4
Clorură de vinil	60	0,2
Acetat de vinil	60	20
Acetat de alil	80	700
Clorură de alil	80	1600

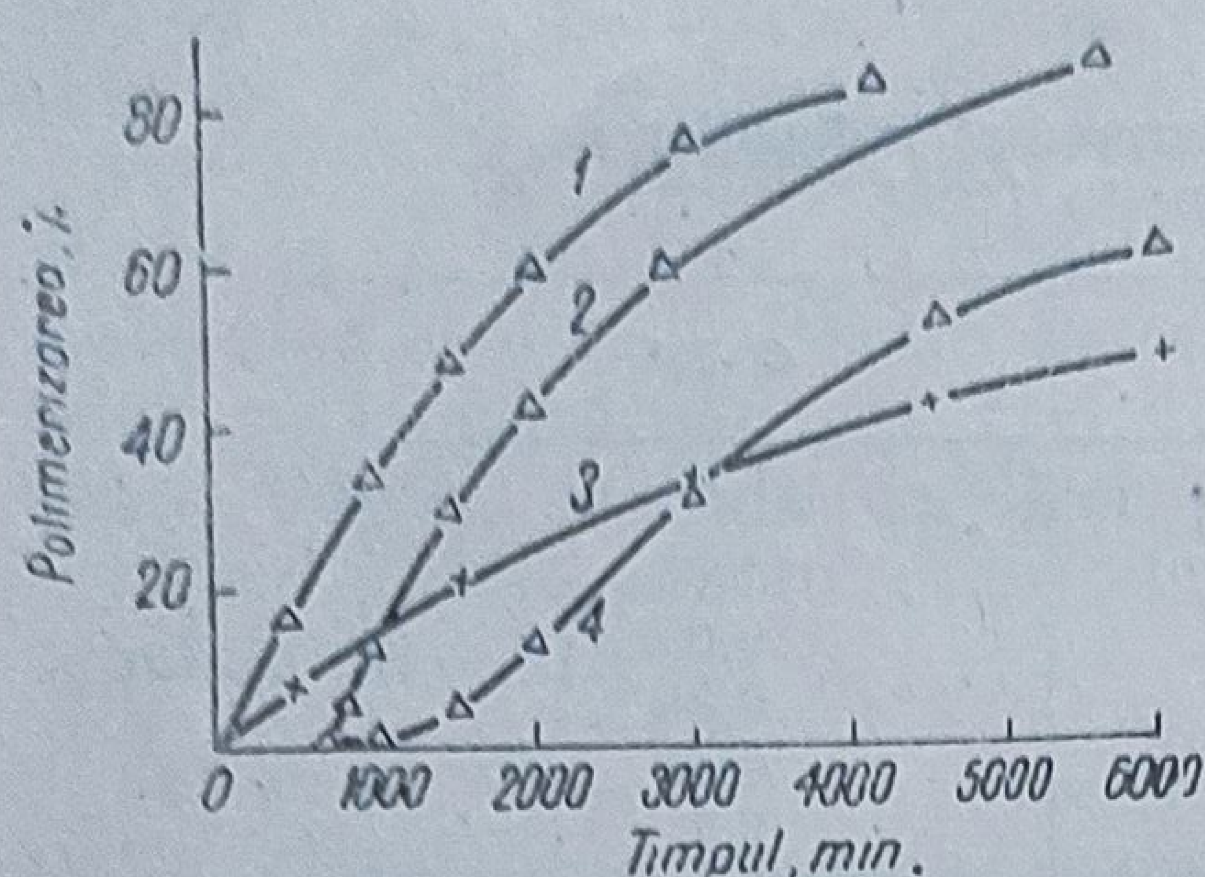


Fig. 75 Inhibarea polimerizării stirenului; 1) fără adaus; 2) cu 0,1% benzochinonă; 3) cu 0,5% nitrobenzen; 4) cu 0,2% nitrobenzen [508]

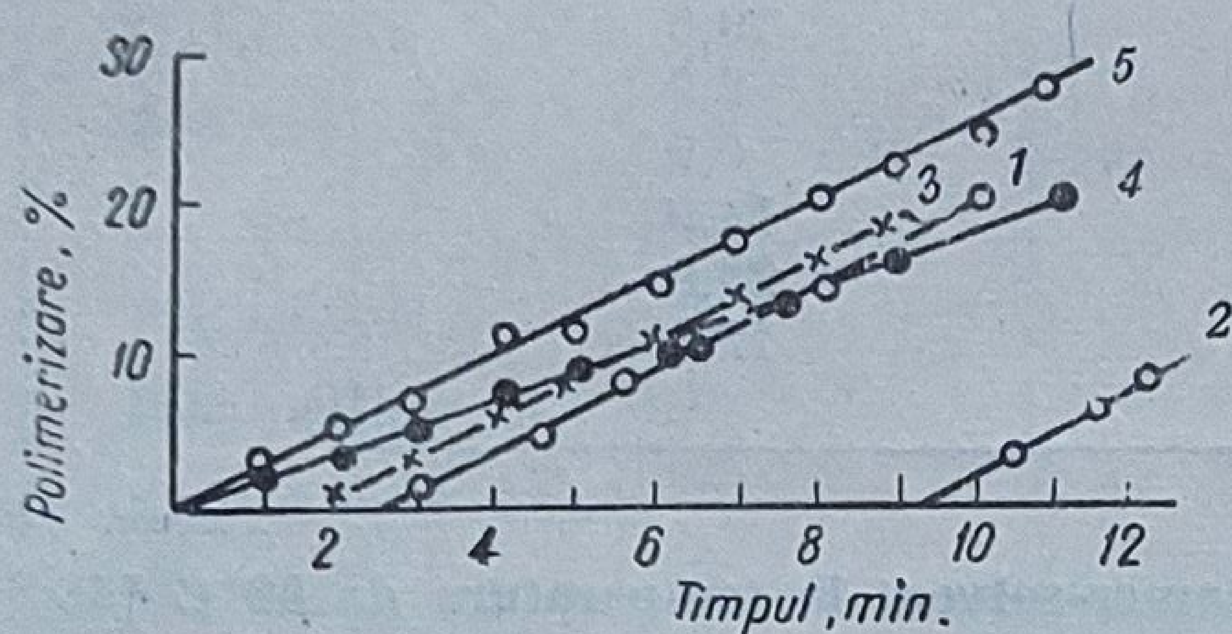


Fig. 76 Influenţa diferitelor chinone asupra polimerizării stirenului în absenţa oxigenului: 1) benzochinonă (0,07 mol %); 2) benzochinonă (0,09 mol %); 3) naftochinonă (0,01 mol %); 4) antrachinonă (0,2 mol %); 5) fără inhibitor [509]

În cadrul studiului transferului de lanţ s-a presupus că regenerarea catenei este completă, deci că radicalii formaţi din moleculele agentului de transfer, interacţionează cu molecula monomerului conform schemei [2—404]. În alte cazuri însă substanţa S nu permite reiniţierea completă a lanţului cinetic, îndeplinind rol de inhibitor.

Poate fi reprezentat un număr mare de reacţii care conduc la scăderea vitezei de polimerizare. Agentul de inhibare poate reacţiona cu radicalii formînd produse inactive, sau radicali puţin activi — care sau sînt cu totul incapabili de a iniţia şi conduce creşterea lanţurilor, sau manifestă o capacitate de reacţie mult scăzută comparativ cu a radicalilor iniţiali. Prin interacţiunea radicalilor cu substanţele inhibitoare ce nu prezintă caracter radicalic, este posibilă formarea de noi radicali ce dispar în reacţii de întrerupere, interacţiune cu monomerul, sau transfer de lanţ realizat prin intermediul unor substanţe aflate în mediul de reacţie. Ca urmare în sistem pot apare fie produse stabile, fie particule active capabile să ia parte la reacţii ulterioare.

Polimerizarea cu inhibitori eficienţi se caracterizează prin existenţa perioadelor de inducţie, în timpul cărora reacţia practic nu se produce. În prezenţa agenţilor de inhibare mai puţin eficaci (întîrzietorilor) polimerizarea decurge practic continuu, dar cu viteze mult mai mici decît în absenţa lor. În figurile 75, 76 sînt reprezentate curbele cinetice ale polimerizării stirenului cu diferiţi inhibitori.

Din punct de vedere cinetic, într-o primă aproximaţie, se poate considera că inhibitorul sau întîrzietorul participă la reacţia de creştere prin intermediul unor radicali liberi ce reacţionează cu monomerul [352], [510], deci:

radical în creştere + inhibitor → produs nereactiv



$$-\frac{d[RM^{\cdot}]}{dt} = -\frac{d[I]}{dt} = k_{2i}[RM^{\cdot}][I] \qquad [2-418]$$

unde [I] este concentraţia inhibitorului; k_{2i} — constanta procesului de inhibare.

Printr-o întrerupere bimoleculară, macroradicalii în creştere se transformă în polimer inactiv:

$$-\frac{d[RM\cdot]}{dt} = k_3[RM\cdot]^2$$

Dacă viteza reacţiei de inhibare este mult mai mare decît cea de întrerupere, ea se poate exprima prin:

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{2i}} \frac{[M]}{[I]} \quad [2-419]$$

iar masa moleculară:

$$\overline{M}_n = \frac{k_2}{k_{2i}} \frac{[M]}{[I]} \quad [2-420]$$

Deci valorile relative ale lui $k_2[M]$ şi $k_{2i}[I]$, determină inhibarea, care impune condiţia:

$$k_{2i}[I] \gg k_2[M] \quad [2-421]$$

sau pentru întîrziere:

$$k_2[M] \simeq k_{2i}[I] \quad [2-422]$$

Reacţia între radicalul liber [RM·] şi inhibitorul [I] trebuie să producă un radical liber, exceptînd cazul cînd însuşi I posedă un electron neîmperecheat. În schema cinetică prezentată se presupune că rezultatul reacţiei de inhibare este o specie nereactivă nu un radical liber stabil. Această condiţie nu este însă riguros şi cu obligativitate respectată. Radicalul format, poate fi inactiv faţă de monomer, dar nu şi faţă de un macroradical liber în creştere [RM·].

S. G. Foord [353] şi G. Goldfinger, S. Skeist şi H. Mark [511] au arătat că în prezenţa unui inhibitor, menţinîndu-se condiţiile de polimerizare, iniţial nu se produce o reacţie măsurabilă. Durata perioadei de inducţie, ce se instaurează, este proporţională cu concentraţia iniţială a inhibitorului introdus. Ţinînd seama de ecuaţiile deja exprimate în cazul inhibării, pentru viteza iniţială de consum a inhibitorului se poate scrie:

$$-\frac{d[I]}{dt} = k_{2i}[R\cdot][M] \quad [2-423]$$

prin integrarea acestei ecuaţii, se obţine:

$$[I]_t = [I]_0 - k_{2i}[R\cdot][M\cdot]_t \quad [2-424]$$

unde: $[I]_t$ şi $[I]_0$ reprezintă concentraţia inhibitorului la durata t şi $t=0$. La sfîrşitul reacţiei de inhibare, concentraţia inhibitorului se reduce la o valoare atît de mică încît $k_{2i}[M]$ devine comparabilă cu $k_2[M]$, constatîndu-se o creştere gradată a vitezei de polimerizare. În timpul perioadei de acţiune a inhibitorului, atît viteza de polimerizare cît şi masa moleculară sînt însă mult micşorate.

G. V. Schulz şi M. Strassberger [512] au stabilit o serie de relaţii empirice pentru viteza de polimerizare inhibată şi neinhibată, cît şi pentru concentraţia inhibitorului. Dacă se consideră că întreruperea este monomoleculară, caracterizată printr-o constantă k_3, ea poate fi definită prin:

$$-\frac{d[RM^{\cdot}]}{dt} = k_3 [RM^{\cdot}] \qquad [2-425]$$

ecuaţie cu ajutorul căreia se obţine un coeficient Q_r definit prin:

$$Q_r = \frac{\text{viteza inhibată}}{\text{viteza neinhibată}} = \frac{1}{1 + \frac{k_{2i}}{k_3}[I]} \qquad [2-426]$$

notînd $k_{2i}/k_3 = k$, rezultă pentru Q_r:

$$Q_r = \frac{1}{1 + k[I]} \qquad [2-427]$$

Se pot distinge două cazuri limită:

— Cînd valoarea lui k este mare, inhibitorul este eliminat încă din primele stadii ale reacţiei, viteza revenind la valoarea corespunzătoare absenţei inhibitorului;

— Cînd valoarea lui k este mică, [I] trebuie să fie mare pentru ca efectul de inhibare să fie observabil. Inhibitorul, în acest caz reduce tot timpul viteza de reacţie, reducere ce poate continua şi după dispariţia sa.

În concluzie, efectul produs de un inhibitor depinde de vitezele relative ale diferitelor faze ale reacţiilor elementare.

H. W. Melville şi W. F. Watson [513] tratează inhibitorul ca un *comonomer*, căruia îi aplică teoria copolimerizării. Dacă speciile întrerupte prin intermediul inhibitorilor sînt în întregime nereactive, viteza de polimerizare devine proporţională cu viteza de iniţiere a lanţului. Pe de altă parte, dacă speciile inhibate sînt capabile de întrerupere, fixîndu-se la un radical liber, dependenţa vitezei de polimerizare de rădăcina pătrată a concentraţiei macroradicalilor, se menţine. Aceşti autori, iau în considerare cinci tipuri de reacţii: 1) suprimarea completă a promotorilor; 2) o reacţie concurentă între inhibare şi întîrziere, reprezentînd concurenţa monomerului şi inhibitorului pentru macroradicalii în creştere; 3) întîrzierea, realizată prin suprimarea parţială a procesului de iniţiere a lanţului; 4) o reacţie similară cu 2, cu deosebirea că lanţul încheindu-se cu un radical, este capabil să reacţioneze cu un macroradical în creştere şi în sfîrşit, ultimul tip 5) constînd în sisteme similare cu 2 şi 4, dar diferind de acestea prin faptul că monomerul poate adiţiona cu dificultate la un lanţ iniţiator.

În cazul polimerizării de tip monoradicalic, iniţiată printr-un peroxid, expresia finală a vitezei de reacţie se reduce la ecuaţia [2—428] similară ecuaţiei [2—427], în care k este o funcţie a vitezei de polimerizare:

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{1}{1 + k[I]} \qquad [2-428]$$

În literatura de specialitate există numeroase date privind studiul inhibării, lucrările lui H. W. Melville și W. F. Waston prezentînd o analiză generalizată a acestui domeniu.

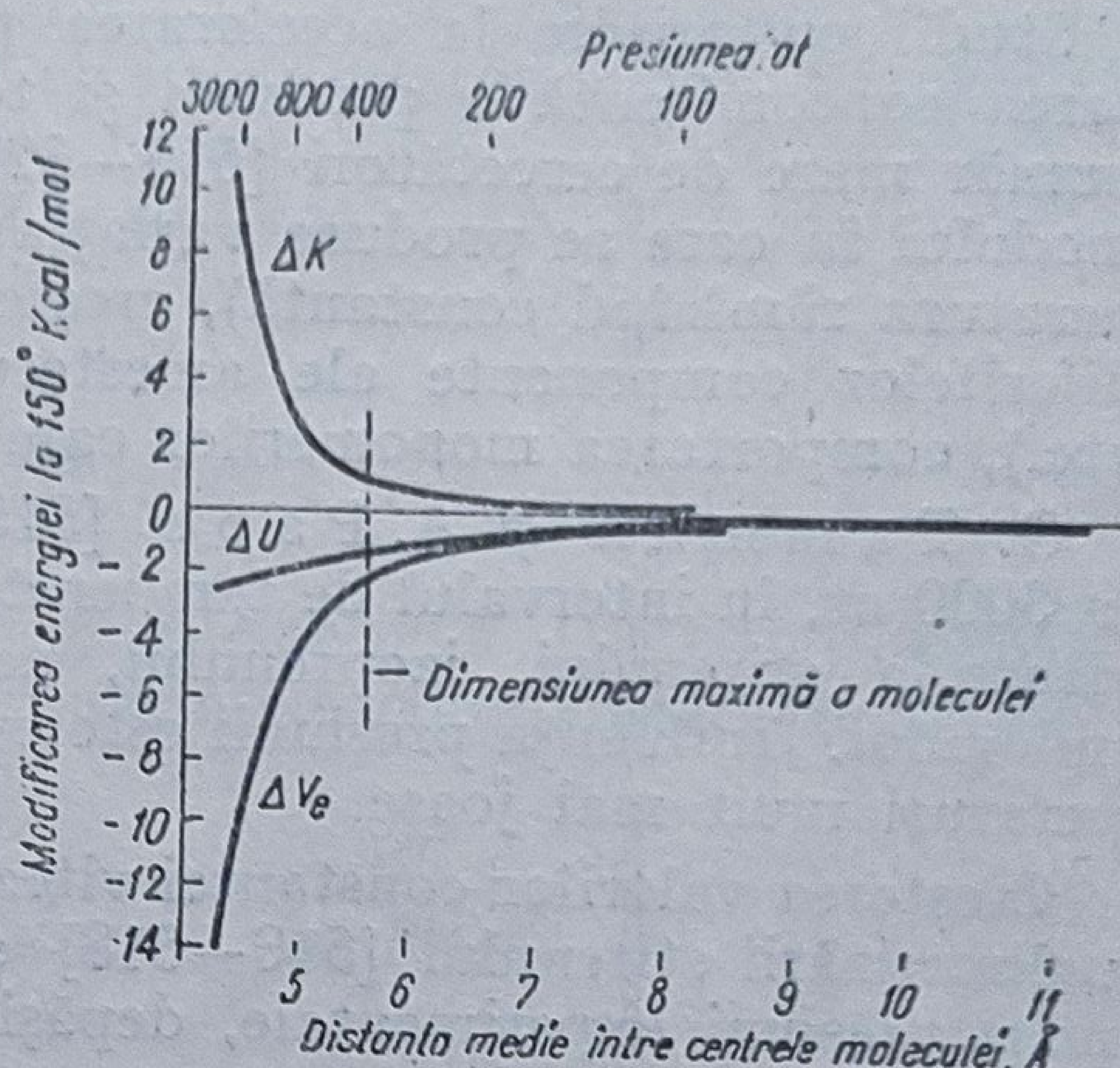


Fig. 77 Modificarea energiei în etenă sub influența comprimării la 150 °C [514]:

$\Delta K^{*}) = 3\Delta pv - \Delta v$; $\Delta v_e^{**} = 2\Delta v - 3\Delta pv$

* Variația energiei cinetice;
** Variația energiei potențiale

2.5.7.6. Influența presiunii și temperaturii asupra cineticii polimerizării radicalice

Efectele presiunilor mari. În cazul reacțiilor simple *variația vitezei cu presiunea* este dată de ecuația:

$$\frac{d(\ln k)}{dp} = \frac{\Delta v^*}{RT} \qquad [2-429]$$

unde k— constanta vitezei de reacție; Δv^*— diferența dintre volumul parțial molar al stării de tranziție și al reactanților.

Viteza termică de disociere a inițiatorilor este deci mai mică la presiuni mari, căci un asemenea proces implică, datorită comprimării, creșterea energiei de valență (fig. 77) și valori pozitive pentru Δv^*.

Reacțiile de propagare sînt asociate cu valoarea concentrației în monomer. Atît creșterea cît și întreruperea prezintă valori negative pentru Δv^*, deci vitezele corespunzătoare trebuie să crească cu presiunea. De fapt $\Delta v^*/RT$, reprezintă o mărime compusă la care participă reacțiile de inițiere, creștere și întrerupere. Pentru a clarifica modul în care influențează presiunea asupra vitezei totale de polimerizare, mărimea Δv^* trebuie separată în componente, corespunzătoare diferitelor etape ale procesului.

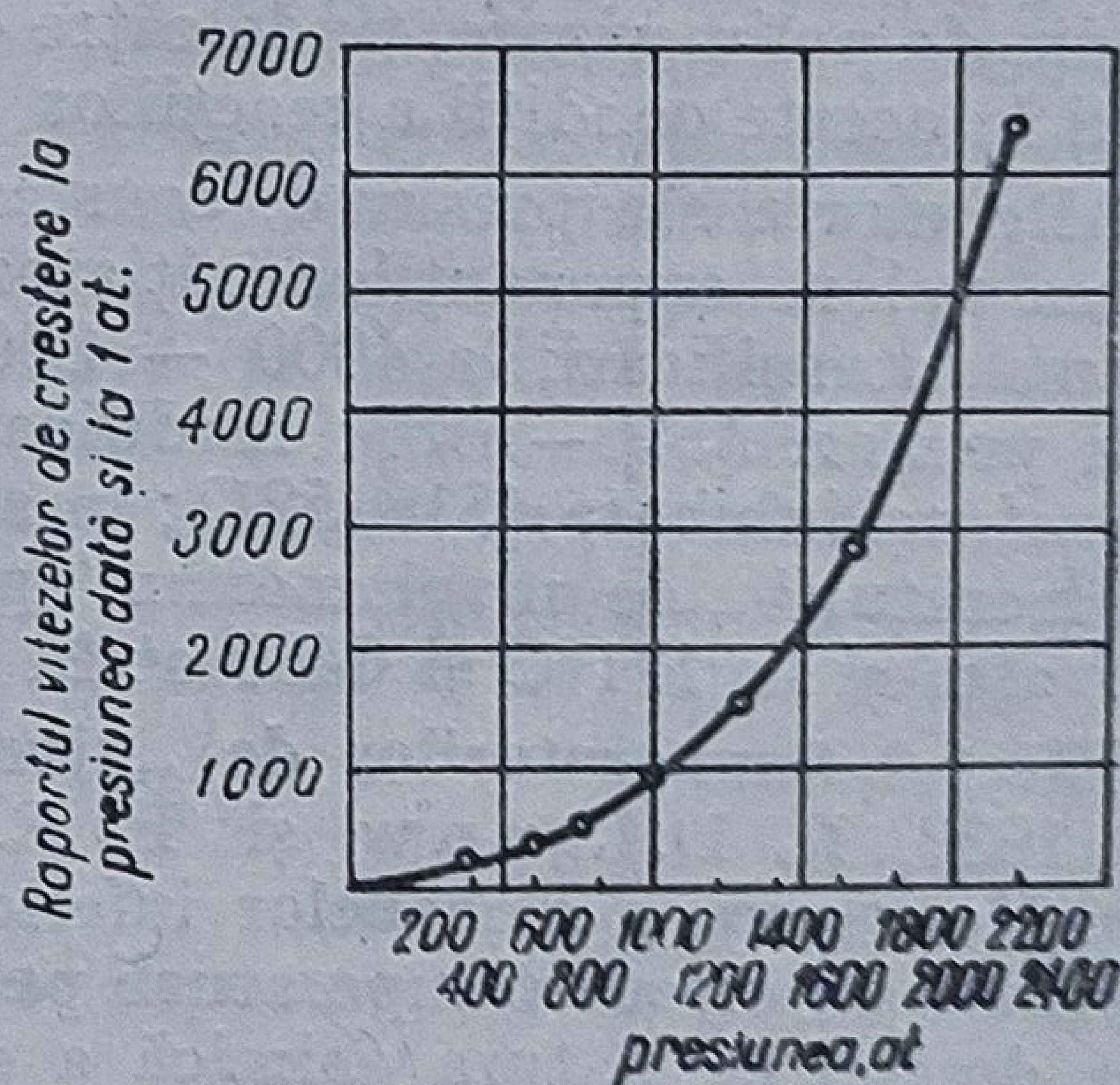


Fig. 78 Influența presiunii etenei asupra vitezei de creștere a lanțului [514]

Monomerul a cărui polimerizare radicalică este în cea mai mare măsură influențată de presiune este etena gazoasă (fig. 78).

Procesul de polimerizare sub presiune prezintă un interes deosebit nu numai sub aspect științific, dar și pentru aplicații. Metoda polimerizării sub presiune a căpătat un caracter industrial, permițînd obținerea unor compuși, care pe altă cale se obțin destul de greu.

Studii cu privire la accelerarea procesului de polimerizare prin utilizarea concomitentă a presiunii şi temperaturii, au fost efectuate de un număr mare de cercetători [515—525]. Ele au avut drept scop elucidarea modului în care se produce variaţia masei moleculare cu presiunea, (temperatura rămînînd constantă), creşterea vitezei de polimerizare, influenţa diferitelor componente ale amestecului de reacţie (iniţiatori, inhibitori, etc.), comportarea monomerilor care în condiţii normale nu polimerizează.

G. Tamman şi A. Pape [515] au studiat influenţa presiunii pînă la 3000 at, în intervalul de temperaturi 0—40 °C, asupra vitezei de polimerizare a stirenului, izoprenului, acetatului de vinil, dimetilbutadienei, indenului. Influenţa presiunii este evidentă, polimerizarea încetînd la temperaturi mult mai joase.

Creşterea valorilor constantei vitezei de polimerizare s-a semnalat în cazul polimerizării stirenului [516—518] şi α-metilstirenului [519]. La cele mai mari presiuni experimentale, depăşind 7 000 at, utilizate la polimerizarea α — metilstirenului s-a remarcat un efect de reducere a constantei vitezei de polimerizare, care s-ar putea explica fie prin influenţa crescîndă a vîscozităţii mediului, sau a separării de faze.

Ar fi de aşteptat, ca sub influenţa presiunilor indicate să se producă o reducere simultană a vitezei de iniţiere şi a creşterii gradului de polimerizare. Totuşi în reacţia de polimerizare a stirenului F. M. Merret şi G. R. W. Norrish [516] au găsit că la valori mari ale presiunii, gradul mediu de polimerizare, tinde către o anumită limită, efect atribuit intensificării în aceste condiţii a reacţiilor de transfer.

Alte efecte ale presiunii, constante în polimerizarea radicalică sînt scăderea valorii exponenţilor iniţiatorului de la 0,5 la 0,40 — 0,45, pusă pe seama intensificării la 4000 — 8000 at a reacţiei de întrerupere prin radicali primari [516—518]; modificarea vitezei de reacţie a unor agenţi de transfer şi inhibare [518, 521]; în sfîrşit s-a urmărit efectul presiunii asupra temperaturii „de nivel maxim" găsindu-se o dependenţă liniară la 61 °C şi 1 atm şi la 171 °C şi 6480 at în cazul α—metilstirenului [517].

Efectul temperaturilor de „nivel maxim" sau „de plafon". Încă înainte de 1938, R. D. Snow şi F. E. Frey [526] au arătat că reacţia de copolimerizare a alchenelor inferioare cu SO_2, ar trebui să se limiteze la anumite valori ale temperaturii pe care ei le-au denumit „de plafon". Acestea depind de natura chimică a olefinei şi sînt independente de sistemele catalitice (pentru propilenă 87—89 °C, 1—butenă 63—66 °C, i—butilenă 4—5 °C). În aceste condiţii conversia nu este completă, ci se instaurează un echilibru determinat de concentraţia monomerului ce depinde exclusiv de temperatură [527].

F. S. Dainton şi K. J. Ivin [528], au arătat că temperaturile „de plafon" şi deviaţiile de la comportarea cinetică normală a sistemelor de tip olefină—SO_2, pot fi explicate pornind de la *reacţia de depropagare*, care pentru un singur monomer poate fi exprimată prin:



$$R_n^{\cdot} \rightarrow R_{n-1}^{\cdot} + M \qquad [2-430]$$

Deoarece energia de activare a acestui proces este mai mare decît cea necesară propagării, reacţia inversă devine mai importantă la temperaturi ridicate. Temperatura ,,de plafon'' sau limită, reprezintă temperatura la care vitezele de propagare şi depropagare sînt egale, iar viteza polimerizării este dată de:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_2[R^{\cdot}][M] - k_d[R^{\cdot}] \qquad [2-431]$$

unde k_d — constanta vitezei de depropagare, este nulă. Din ecuaţiile caracterizînd cele două viteze, ce conţin constantele corespunzătoare rezultă:

$$T_e = \frac{E_2 - E_d}{\Delta S_2^{\neq} - \Delta S_d^{\neq} + R\ln[M]} = \frac{\Delta H}{\Delta S_0 + R\ln[M]} \qquad [2-432]$$

unde T_e — temperatura de plafon sau limită; $\Delta S^{\neq}$ şi E, respectiv entropiile şi energiile de activare, ΔS_0 — variaţia entropiei standard în timpul polimerizării; ΔH — căldura reacţiei de propagare.

Această relaţie termodinamică arată că temperatura limită este independentă de numărul şi tipul centrilor activi, dar dependentă de natura şi concentraţia monomerului [528].

Atunci cînd temperatura de polimerizare tinde către temperatura ,,de plafon'', atît viteza cît şi gradul de polimerizare scad către zero, iar concentraţia monomerului, în echilibru cu cea a polimerului, creşte. Aceste observaţii, permit estimarea temperaturilor limită, care în cazul monomerilor vinilici simpli, depăşesc domeniul normal al temperaturilor de polimerizare. Temperaturile limită mici, se asociază de obicei cu călduri mici de polimerizare. α—metilstirenul, pentru care căldura de polimerizare este de numai —9 Kcal/mol, are o temperatură limită de aproximativ 60 °C [519 — 521]. Aceasta este cauza, pentru care mult timp, s-a considerat că acest monomer este nepolimerizabil, el putînd fi de fapt polimerizat la temperaturi scăzute.

2.5.7.7. Distribuţia maselor moleculare în polimerizarea radicalică

În toate cazurile polimerizării radicalice, macroradicalii în creştere suferă o serie de reacţii ce succed formarea lor şi anume: propagare, transfer, întrerupere. Ordinea acestor reacţii diferă şi ca atare fiecare polimer se va caracteriza printr-o distribuţie proprie a maselor moleculare. Distribuţia momentană este determinată de cinetica reacţiei, de condiţiile concrete de lucru.

O discuţie detaliată a calcului distribuţiei teoretice, aplicabilă la polimerizarea vinilică, a fost efectuată de către C. H. B a m f o r d şi c o l a b. [49, 450].

Dacă se consideră al n-lea moment al distribuţiei, polimerul Q_n poate fi reprezentat prin:

$$Q_n = \sum_{r=1}^{\infty} r^n [P_r] \quad [2-433]$$

unde $[P_r]$ este concentraţia moleculelor de polimer ce conţin r unităţi structurale. Gradele de polimerizare *mediu numeric* şi *mediu gravimetric* sînt redate prin ecuaţiile:

$$\bar{r} = \sum_r r[P_r] / \sum_r [P_r] = Q_1/Q_0 \quad [2-434]$$

$$\bar{r}_w = \sum_r r^2[P_r] / \sum_r r[P_r] = Q_2/Q_1 \quad [2-435]$$

Ecuaţii similare se pot scrie şi pentru alţi termeni.

Luînd în considerare ecuaţiile chimice care definesc starea staţionară şi presupunînd că fiecare macroradical suferă preferenţial reacţia de creştere şi nu cea de transfer sau întrerupere, că terminarea lanţului cinetic într-un proces în care toate concentraţiile reactanţilor rămîn constante se produce prin disproporţionare, transferul avînd loc către un singur substrat S (acesta fiind monomerul), se poate exprima probabilitatea ξ de forma:

$$\xi = k_2[M] / \{k_2[M] + k_{2ts}[S] + (v_1 k_{3_1})^{1/2}\} \quad [2-436]$$

în care [M] şi [S] sînt concentraţiile monomerului şi agentului de transfer. Se poate scrie că probabilitatea unui radical iniţial de a se transforma într-un polimer cu r unităţi, este :

$$P_r = \xi^{(r-1)}(1 - \xi) \quad [2-437]$$

Gradul de polimerizare mediu numeric este redat prin:

$$\bar{r} = \overline{GP}_n = \sum_{r=1}^{\infty} r P_r = 1/(1 - \xi) \quad [2-438]$$

sau în funcţie de constantele vitezelor de reacţie:

$$\bar{r} = \{k_2[M] + k_{2ts}[S] + (v_1 k_{3_1})^{1/2}\} / \{k_{2ts}[S] + (v_1 k_{3_1})^{1/2}\} \quad [2-439]$$

care pentru lanţuri lungi, se reduce la:

$$\bar{r} = k_2[M] / \{k_{2ts}[S] + (v_1 k_{3_1})^{1/2}\} \quad [2-440]$$

Dacă o concentraţie ΔM a monomerului s-a transformat în polimer, concentraţia în lanţuri de lungime r va fi dată de $\Delta M P_r/r$ sau:

$$[P_r] = \Delta M \xi^{(r-1)}(1 - \xi)^2 \quad [2-441]$$

Ecuaţia [2—441] descrie frecvenţa distribuţiei fracţiunii r în polimer, deci permite determinarea numărului de macromolecule caracterizate prin aceeaşi lungime.

Fracţiunea în greutate a polimerului wr, constituită din molecule caracterizate printr-o mărime dată, se poate exprima prin relaţia:

$$wr = r[P_r]/\Delta M = r\xi^{(r-1)}(1 - \xi)^2 \quad [2-442]$$

În acest caz calculăm gradul de polimerizare gravimetric prin:

$$\bar{r}_w = \overline{GP}_w = (1 + \xi)/(1 - \xi) \quad [2-443]$$

La macromoleculele cu grad de polimerizare mare ξ se apropie de unitate şi printr-o bună aproximaţie se obţine ecuaţia:

$$\bar{r}_w = 2/(1 - \xi) = 2\bar{r} \quad [2-444]$$

sau

$$\overline{GP}_w = \overline{2GP}_n \quad [2-445]$$

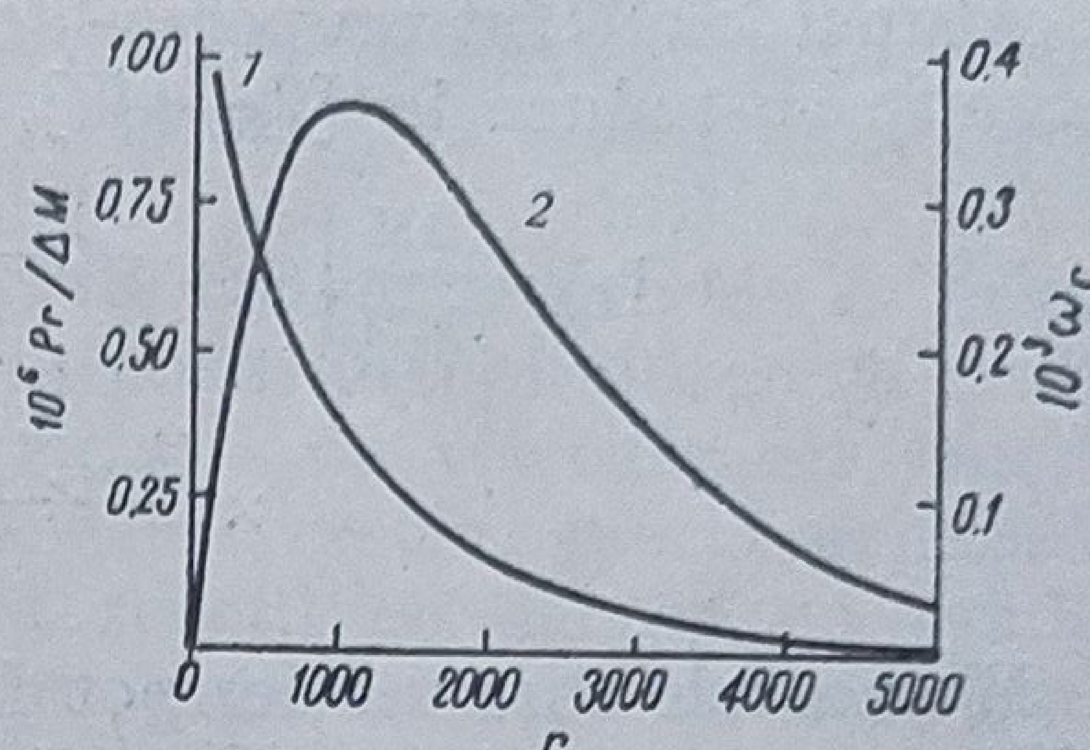


Fig. 79 Distribuţia numerică şi gravimetrică în cazul polimerizării la concentraţie constantă a monomerului şi iniţiere prin monoradicali; întreruperea prin disproporţionare; calculată cu ecuaţiile [2—444] şi [2—445], considerînd că $\bar{r} = 1000$; 1) distribuţie numerică; 2) gravimetrică [450]

O caracteristică a acestui tip de distribuţie este că $[P_r]$ scade monoton, în timp ce r creşte întrucît ξ are o valoare mai mică decît unitatea. În consecinţă, lanţurile scurte vor fi predominate. Acestea însă prezintă o influenţă neglijabilă asupra greutăţii fracţiunii care creşte în funcţie de r atingînd un maximum în apropiere de $\bar{r}$, după care scade pe măsura creşterii lui $\bar{r}$, prezentînd un punct de inflexiune în apropiere de $\bar{r}_w$ (fig. 79, 80).

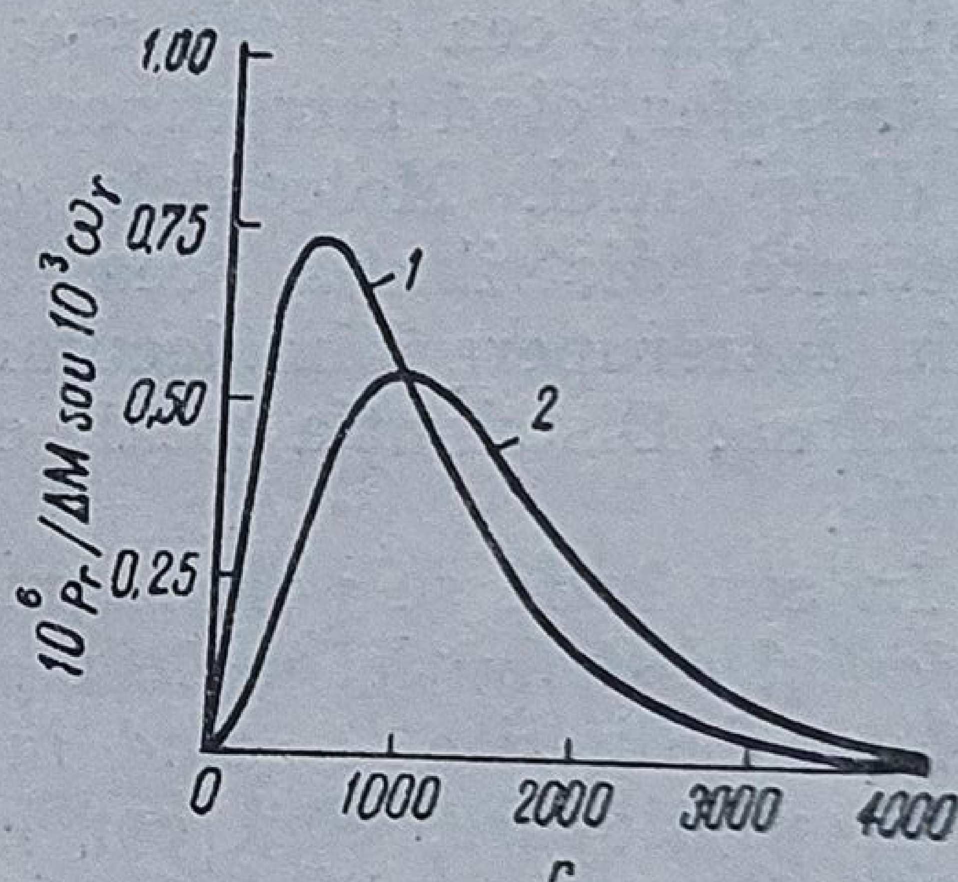


Fig. 80 Distribuţia numerică şi gravimetrică în cazul polimerizării la concentraţie constantă a monomerului şi iniţiere prin biradicali; întrerupere prin disproporţionare; transferul de lanţ lipseşte; pentru $\bar{r} = 1000$ [450]

Acest tip de distribuţie, poartă denumirea de *distribuţie de cea mai mare probabilitate* şi are numeroase aplicaţii.

Aceleaşi rezultate se obţin şi prin aplicarea unui mod de tratare mai general cînd întreruperea poate decurge şi prin combinare, iar concentraţia monomerului poate varia în timpul reacţiei [450, 529].

Plecînd de la o schemă cinetică care include atît transferul către monomer cît şi pentru un alt substrat S (constantele de viteză corespunzătoare fiind: k_{2tm} şi k_{2ts}), iar întreruperea decurgînd atît prin disproporţionare cît şi prin combinare, concentraţia tuturor reactanţilor fiind menţinută constantă, se poate scrie ecuaţia generală care dă distribuţia maselor moleculare:

$$[P_r] = \frac{\Delta M}{k_2 M}(1 - \xi)^{\xi(r-1)} k_{2ts}[S] + k_{2tm}[M] + \left(\frac{v_1}{k_{3_1} + k_{3_2}}\right)^{1/2} \times$$

$$\times \left[\frac{(r - 1)k_{3_2}(k_{2ts}[S] + k_{2tm}[M] + \{(k_{3_1} + k_{3_2})^{1/2} + k_{3_1})\}}{2\, k_2[M]}\right] \quad [2-446]$$

Atunci cînd întreruperea decurge numai prin disproporționare această ecuație se reduce la [2—447], iar în cazul exclusiv al combinării devine:

$$[P_r] = \frac{\Delta M}{k_2 M}\Bigg[(1+\xi)^{\xi(r-1)}[k_{2ts}[S] + k_{2tm}[M] + (r-1)(v_1 k_{32})^{1/2} \times \times \frac{\{k_{2ts}[S] + k_{2tm}[M] + (v_1 k_{32})^{1/2}\}}{2k_2[M]}\Bigg] \quad [2-447]$$

Momentele distribuției pot fi calculate. Cînd reacția de transfer de lanț către monomer sau S lipsește, ecuația [2—447] devine:

$$\bar{r}_w = 1{,}5\bar{r} \quad [2-448]$$

cînd macromoleculele sînt suficient de lungi se poate scrie:

$$[P_r] = \frac{4\Delta M}{\bar{r}^3} = re^{-2r/\bar{r}} \quad [2-449]$$

Din compararea ecuațiilor [2—445] și [2—448] rezultă că distribuția obținută atunci cînd întreruperea decurge prin combinare este mai restrînsă decît cea de cea mai mare probabilitate. Introducerea procesului de transfer, cînd întreruperea decurge prin combinare, determină o lărgire a distribuției. Moleculele de polimer formate, urmare a transferului, prezintă distribuția cea mai probabilă, în timp ce cele obținute prin întrerupere bimoleculară, se caracterizează printr-o distribuție mai restrînsă. Distribuția totală este dată de suma acestor două tipuri de distribuție.

În concluzie se poate spune că deși rezultă expresii complicate pentru calculul distribuției moleculare, ea poate fi totuși obținută pentru cazurile cele mai diferite — cînd întreruperea apare fie prin combinare, fie prin disproporționare, cînd concentrația monomerului variază, sau cînd viteza inițierii este de ordinul doi [450]. Eventuale schimbări în concentrația reactanților, produc modificarea factorului ξ.

În consecință, distribuția rezultată va reprezenta suprapunerea unei serii de distribuții instantanee, fiind mai largă decît cea corespunzătoare unei singure valori a lui ξ.

C. H. Bamford [530], a putut calcula distribuția caracteristică unui proces bazat pe utilizarea rapidă a inițiatorului, întreruperea avînd loc atît prin combinare, cît și prin disproporționare, în prezența sau absența unei reacții de transfer. El a determinat factorii de corecție ce permit calculul valorilor $k_2/k_3^{1/2}$ din media vitezei de polimerizare și a masei moleculare medii a polimerului astfel obținut.

2.5.7.8. Cinetica polimerizării la grade mari de conversie [70, 531, 532]

Polimerizarea la grade mari de conversie nu reprezintă o excepție a polimerizării radicalice înlănțuite, totuși formarea polimerului în acest caz decurge în condiții specifice: mediul în care apar catenele macromolecu-

lare este caracterizat prin vîscozitate avansată, prin concentrații mari în polimer. Pe măsura desfășurării procesului, vîscozitatea masei monomer-polimer variază puternic.

Particularitățile polimerizării la grade mari de conversie privesc în principal faptul că cerințele regimului staționar nu pot fi îndeplinite ; mai mult în numeroase cazuri, polimerizarea în medii extrem de vîscoase nu atinge nici cel puțin starea pseudostaționară. Din acest motiv, teoria generală a polimerizării radicalice, întemeiată pentru reacții ce decurg cu grade mici de transformare, nu este valabilă pentru polimerizarea cu conversii mari.

Conform teoriei generale, viteza de polimerizare este de ordinul I, în raport cu monomerul, ceea ce înseamnă că această mărime se anihilează pe măsura trecerii monomerului în polimer. Totuși în numeroase cazuri viteza de polimerizare nu numai că nu se micșorează pe măsura creșterii conversiei, ci dimpotrivă. Acest fenomen, a fost inițial explicat de către R. Norrish, prin controlul reacției de întrerupere, efectuat de către procesul de difuzie, [533, 534].

Descrierea cinetică a acestui tip de polimerizare cunoaște mari dificultăți întrucît toți parametrii pot deveni variabili. În genere se consideră, că pînă la grade de transformare, ce permit instaurarea regimului staționar, polimerizarea la grade mari de conversie poate fi descrisă cantitativ, luînd în considerare variația parametrilor cinetici. Pentru conversii la care staționaritatea sau pseudostaționaritatea nu se mai respectă se pot efectua doar calcule orientative.

În condițiile polimerizării cu grade mari de conversie, simplificările propuse pentru gradele mici de transformare, nu mai sînt valabile, și în acest caz se pot face doar prezumții ce permit obținerea unor informații cinetice importante privind polimerizarea.

În medii vîscoase, rolul proceselor de difuzie crește foarte mult și acestea pot limita nu numai reacțiile de întrerupere și inițiere, dar și alte acte elementare.

Efectul de gel: Încă în jurul anului 1930, s-a remarcat că polimerizarea în masă a anumitor monomeri vinilici, este caracterizată prin scăderea puternică a vitezei de reacție pe anumite stadii de transformare a monomerului în polimer, care ulterior a fost intens cercetat [70], [288], [333], [450], [466], [506], [533], [534], [535—543]. Acest fenomen a fost clarificat de către E. Trommsdorff și a primit denumirea de *„efect de gel"* sau *„efect Trommsdorff"*. S-a dovedit, că forma curbelor cinetice ale polimerizării însoțită de autoaccelerare este determinată de natura monomerului, concentrația inițiatorului și în genere de condițiile în care se desfășoară procesul.

Primele încercări de a elucida acest efect plecau de la *ipoteza neizotermicității procesului*, presupunînd că pe măsura avansării polimerizării, căldura degajată încălzește masa monomer-polimer. [534, 539]. Apoi s-a enunțat ideea că autoaccelerarea este un rezultat al limitării vitezei reacției de întrerupere, k_3 [539]. S-a arătat astfel, că ridicarea concentrației inițiatorului în cazul polimerizării metacrilatului de metil, deplasează începutul

autoaccelerării, în domeniul gradelor mari de conversie. Un efect analog produce şi creşterea temperaturii. Deoarece, atît mărirea concentraţiei iniţiatorului, cît şi ridicarea temperaturii, favorizează diminuarea masei moleculare a polimerului şi respectiv a viscozităţii mediului, rezultă că modificarea constantei k_3 este legată de creşterea vîscozităţii. În adevăr, s-a putut dovedi că în sistemele caracterizate prin vîscozităţi reduse efectul de autoaccelerare este minim, iar valoarea maselor moleculare creşte prin creşterea vîscozităţii [534, 543]. G. V. Schulz şi G. Karboth, cercetînd polimerizarea metacrilatului de metil în prezenţa peroxidului de benzoil, în condiţiile modificării concentraţiei iniţiatorului arată că viteza maximă de reacţie în faza în care se manifestă „efectul de gel" este proporţională cu viteza iniţială.

E. Trommsdorff şi colab. [541] demonstrează că introducerea poli(metacrilatului de metil) în monomer, favorizează apariţia autoaccelerării chiar în primele momente ale reacţiei. De asemenea, ei spun că, în condiţiile răcirii brusce a sistemului la —20 °C în fază de gel şi reîncălzirii sale la temperatura de polimerizare, viteza de reacţie redevine egală cu cea de la care s-a plecat — concluzie, ce reprezintă o nouă contribuţie la teoria generală a efectului de gel.

Pe de altă parte, se ştie, că viteza reacţiei de polimerizare este determinată de fapt, de viteza reacţiei de creştere, care la rîndul său suferă modificări în condiţiile variaţiei vîscozităţii mediului. Considerînd însă că dimensiunile moleculelor de monomer sînt mici în comparaţie cu ale macroradicalilor ce participă la întreruperea lanţului, se poate admite, că în domeniul conversiilor mici, constanta k_2 nu se modifică prin creşterea gradului de conversie, deci modificarea lui k_3 devine importantă abia la valori de 50—70% ale acestei mărimi.

Influenţa efectului de gel asupra polimerizării cîtorva monomeri rezultă din tabela 102.

Tabela 102

Efectul de gel în polimerizarea cîtorva monomeri [531]

Monomerul	Temperatura °C	Punctul de autoaccelerare %	$\frac{k_{2\,35\%}}{k_{2\,0\%}}$	$\frac{k_{3\,35\%}}{k_{3\,0\%}}$	Gradul de polimerizare iniţial *GP*
Acetat de vinil	25	>40	—	—	2400
Stiren	50	30	0,67	0,075	4000
Metacrilat de metil	30	15	1,12	0,0066	5000
Acrilat de metil	30	0	—	—	10000

2.5.7.9. Reacţiile elementare ale polimerizării la grade mari de conversie

Reacţia de creştere şi întrerupere a lanţului. La grade mari de transformare viteza de polimerizare a unui monomer oarecare, va depinde nu numai de viteza de iniţiere şi concentraţia monomerului, ci şi de cea a polimerului format, deci de vîscozitatea mediului.

Influența factorilor chimici și de difuzie se explică în felul următor: numărul ciocnirilor a două molecule, în mediu lichid, este dat de ecuația:

$$N = 4\pi D_{AB} R_{AB} \qquad [2-450]$$

în care: N- numărul întîlnirilor a două molecule în mediu lichid; R_{AB} -suma razelor celor două molecule A și B; D_{AB}- suma coeficienților de difuzie. Dacă se consideră $R_{AB} = 5 \cdot 10^{-8}$ cm, se obține, pentru constanta vitezei în cazul cineticii controlate de difuzie, valoarea:

$$k_{dif} \cong 4 \cdot 10^{14} D_{AB} \, \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s} \qquad [2-451]$$

Pentru micromoleculele organice $D_{AB} = 2 \cdot 10^{-5}$ $cm^2 \cdot s^{-1}$, respectiv $k_{dif} \cong 10^{10}$ $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$. Aproape toate reacțiile compușilor micromoleculari, se caracterizează prin valori mult mai mici ale constantei de viteză; vitezele acestui tip de reacții nu sînt limitate de procesul de difuzie, ci determinate de valoarea energiei de activare, respectiv a exponentului său.

În cazul reacției de creștere, la grade mici de conversie valoarea D din formula [2—451] este egală cu coeficientul de difuzie al monomerului, deci $D \cong 10^{-5}$, iar $k_{dif} \cong 10^9$. Astfel constantele vitezei de creștere prezintă valori de ordinul $10-10^3$, ceea ce înseamnă că nu va fi influențată de viteza de difuzie.

Pentru reacția macroradicalilor, efectuată în scopul întreruperii, în același domeniu al conversiilor mici $D \cong 10^{-7}$ cm^2/s, respectiv $k_{dif} \cong 10^7$. Este de așteptat ca reducerea relativ mică a coeficientului de difuzie (creșterea vîscozității mediului), să influențeze constanta vitezei de întrerupere în sensul micșorării sale.

În tabela 103 se redau constantele de viteză ale cîtorva tipuri de reacții însoțite de procese de difuzie.

Tabela 103

Compararea cîtorva reacții organice în care sînt prezente procese de difuzie [70]

Tipul reacției	Constanta vitezei $l \cdot mol^{-1} s^{-1}$	D $cm^2 \cdot s^{-1}$	Procesul de difuzie
Reacții între radicali	10^9	10^{-5}	Zahăr în apă
	10^7	10^{-7}	Macromolecule în soluții diluate
	10^5	10^{-9}	Molecule mici în geluri concentrate
Radical + moleculă nesaturată	10^3	10^{-11}	Macromolecule în soluții concentrate și topituri
Radical + moleculă saturată	10^{-1}	10^{-15}	—
Reacții organice obișnuite	10^{-3}	10^{-17}	Diferite corpuri solide și sticloase

Pentru ca reacţiile de creştere să fie limitate de difuzie, este necesară scăderea coeficientului de difuzie pînă la 10^{-11} cm^2 · s^{-1} deci creşterea viscozităţii mediului, care va trebui, pe măsura scăderii gradului de transformare, să influenţeze pregnant constanta vitezei de întrerupere mult înainte de a produce modificarea corespunzătoare a constantelor de creştere şi transfer.

O tratare cinetică cantitativă a polimerizării la grade mari de conversie a fost efectuată de către G. N. Burnett şi colab. [544—547]. Ei admit că viteza creşterii numărului de macroradicali, este proporţională cu concentraţia polimerului format, începînd de la o anumită valoare a gradului de conversie. Deci:

$$\frac{d[R^{\cdot}]}{dx} = C_1(x - x_1) \qquad [2-452]$$

în care: C_1- o constantă; x- gradul de transformare a monomerului în polimer; x_1- gradul critic de transformare, depinzînd de masa moleculară a polimerului format în stadiile incipiente ale procesului de polimerizare.

Prin integrare se obţine:

$$[R^{\cdot}] - [R^{\cdot}]_0 = \frac{1}{2} C_1(x - x_1)^2 \qquad [2-453]$$

unde $[R^{\cdot}]_0$ valoarea $[R^{\cdot}]$ la $x = x_1$. Ecuaţia [2—453], poate fi transcrisă sub forma:

$$\frac{[R^{\cdot}]}{[R^{\cdot}]_0} = 1 + C_1(x - x_1)^2 \qquad [2-454]$$

în care $C_1 = {}^1/_2 C_1(k_3/k_1)^{1/2}$; v_1-viteza de iniţiere ($v_1 = k_3[R^{\cdot}]^2$). Admiţînd că valoarea concentraţiei monomerului în apropierea macroradicalilor, este constantă, în locul ecuaţiei [2—454] se poate scrie expresia:

$$(v_x/v_0 - 1)^{1/2} = C_1^{1/2}(x - x_1) \qquad [2-455]$$

în care v_x- viteza polimerizării la gradul de transformare x; v_0- viteza iniţială a polimerizării.

Din ecuaţia [2—455] rezultă, că în faza autoaccelerării trebuie să existe o dependenţă liniară între $(v_x/v_0 - 1)^{1/2}$ şi x, tăietura dreptei pe abscisă reprezentînd x_1, iar panta sa corespunde valorii $C_1^{1/2}$. Ecuaţia [2—455] este valabilă numai pentru intervale limitate ale gradelor de conversie. La valori foarte mari ale acestora (50—60%) macroradicalii, devin inaccesibili moleculelor de monomer şi din punct de vedere cinetic ei dispar. În acest caz este justificată ecuaţia:

$$\frac{[R^{\cdot}]}{[R^{\cdot}]_0} = 1 + C_1(x - x_1)^2 - C_2(x - x_2)^2 \qquad [2-456]$$

unde x_2- a doua valoare critică a gradului de conversie.

Ecuaţia precedentă poate fi trecută sub forma:

$$[1 + C_1(x - x_1)^2 - v_x/v_0]^2 = C_2^{1/2}(x - x_2) \qquad [2-457]$$

Rezultă, că trebuie să existe o dependenţă liniară între $[1 + C_1(x - x_1)^2 - v_x/v_0]^{1/2}$ şi x.

Presupunînd că valoarea concentraţiei radicalilor este proporţională cu cantitatea de monomer consumată de la începerea autoaccelerării, este corectă expresia:

$$[R\cdot] = C(x - b) \qquad [2-458]$$

unde C—constantă; x- gradul de transformare a monomerului; b—gradul de transformare la care începe autoaccelerarea. Exprimînd concentraţia monomerului în funcţie de gradul de transformare critic a, se poate scrie:

$$[M] = (a - x) \qquad (x < a) \qquad [2-459]$$

de unde

$$dx/dt = k_2C[(x - b)/(a - x)] \qquad [2-460]$$

această relaţie se obţine înlocuind egalităţile [2—458] şi [2—459] în expresia vitezei de reacţie. Integrarea sa conduce la:

$$[1/(a - b)]\ln[(x - b)/(a - x)] = k_2Ct + \alpha \qquad [2-461]$$

unde α—o constantă. Din ecuaţia [2—461] rezultă necesitatea dependenţei liniare a $[2{,}3/(a - b)]\log[(x - b)/(a - x)]$, de durată.

Discuţia prezentată, are însă un aspect calitativ, fiind bazată pe presupuneri empirice. Dacă se ia însă în considerare posibilitatea măsurării tuturor parametrilor cinetici ai polimerizării în medii vîscoase, apare perspectiva descrierii cantitative a polimerizării la grade mari de conversie.

Pînă în prezent, majoritatea studiilor efectuate în acest domeniu, neglijează o serie de factori, cum ar fi natura iniţiatorului, modificarea vitezei de iniţiere, sau a volumului sistemului de reacţie, în timpul polimerizării, în măsură să producă creşterea vîscozităţii mediului.

În literatura de specialitate se cunosc date cu privire la constantele vitezei de creştere şi întrerupere a lanţului (sau valori ale raportului k_2/k_3) pentru unii monomeri, a căror polimerizare s-a condus la grade mari de conversie (tabelele 104, 105). În figura 81 este reprezentată dependenţa vitezei de

Tabela 104

Dependenţa constantelor cinetice ale polimerizării acetatului de vinil de gradul de conversie, la temperatura de 25°C, fotoiniţiator dinitrilul acidului 1,1′ azodiciclohexilcarbonic [70].

Gradul de conversie al polimerizării %	k_2 $1\cdot mol^{-1}s$	$k_3\cdot 10^5$ $1\cdot mol^{-1}s$	$k_2/k_3^{1/2}$	E_2 Kcal/mol	E_3 Kical/mol
4	860	240,0	0,175	4,2	1,0
23	990	126,0	0,28	4,2	1,0
46	1070	90,0	0,36	3,6	3,4
57	238	6,7	0,29	8,6	11,8
65	30	1,15	0,09	11,4	13,0

Tabela 105

Dependenţa constantelor cinetice ale polimerizării metacrilatului de metil la 32°C, fotosensibilizată de dinitrilul acidului 1,1'azodiciclohexilcarbonic [531]

Gradul de conversie al polimerizării %	Viteza %/h	Durata de existenţă a macroradicalilor s	$k_2/k_3 \cdot 10^5$	k_2 $l \cdot mol^{-1} s^{-1}$	k_3 $l \cdot mol^{-1} s^{-1}$
0	4,6	1,5	1,9	1,6	$5{,}7 \cdot 10^6$
15	5,8	3,0	4,9	69	$1{,}4 \cdot 10^6$
25	16,7	6,0	27,5	90	$3{,}5 \cdot 10^5$
35	33,0	12,0	110	96	$8{,}8 \cdot 10^4$

polimerizare de durata medie de existenţă a macroradicalilor, în timpul polimerizării, de gradul de transformare, iar în figura 82 relaţia dintre viteza de polimerizare şi gradul de conversie, la diferite temperaturi.

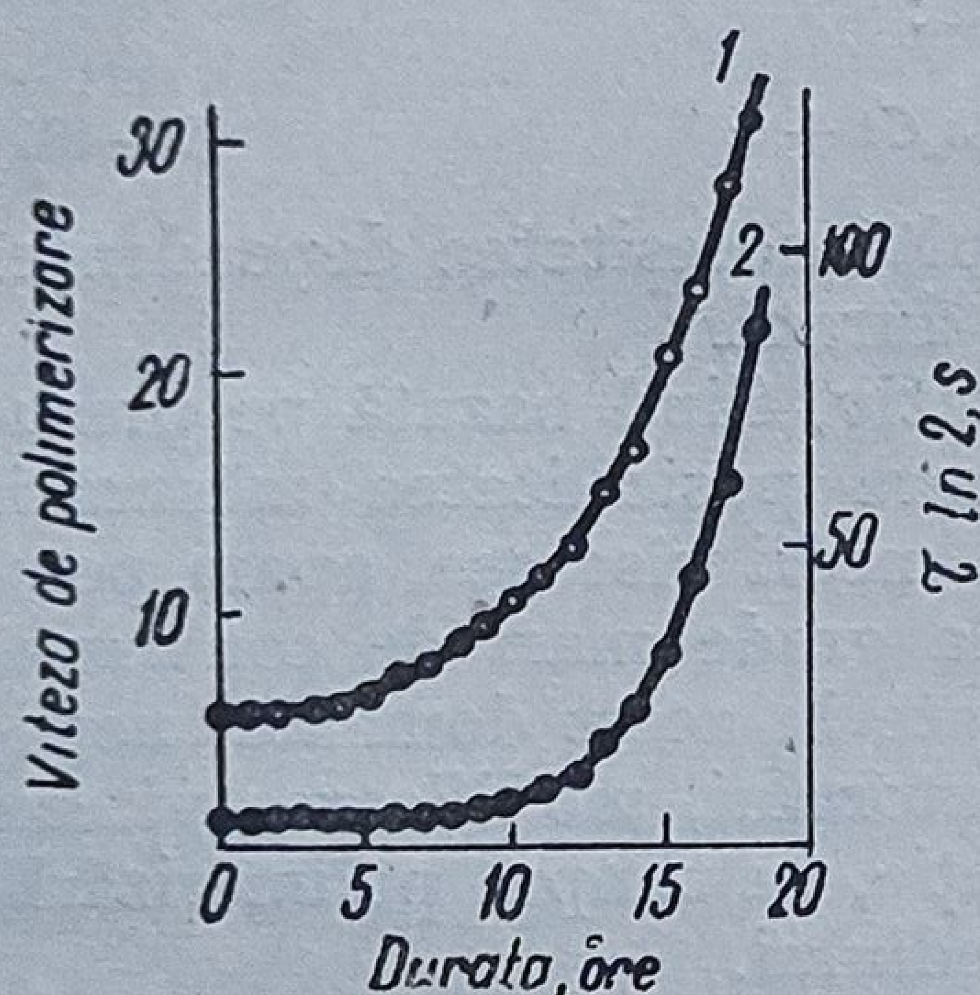


Fig. 81 Dependenţa vitezei de polimerizare (1) şi a timpului de existenţă a radicalilor (2) de durata de polimerizare [70]

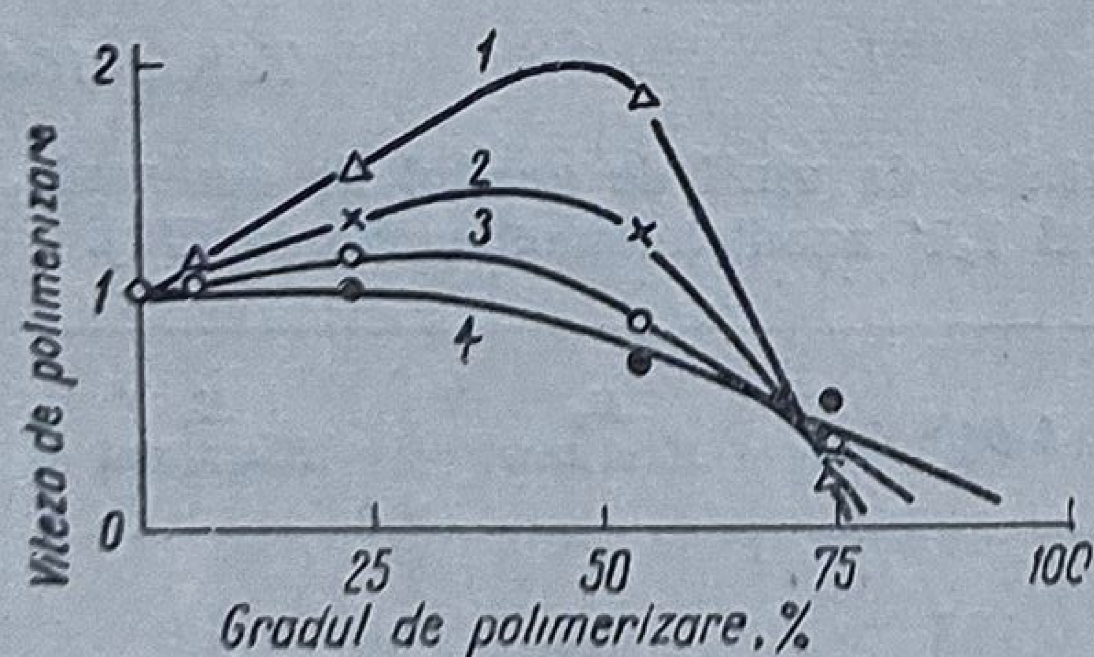


Fig. 82 Dependenţa vitezei de polimerizare a acetatului de vinil de temperatură şi gradul de transformare: 1 — la 0°C; 2—25°C; 3—50°C; 4—75°C [70]

Actualmente, se poate considera dovedit faptul că particularităţile polimerizării la grade mari de conversie depind nu numai de modificarea constantelor vitezei de întrerupere, dar şi de alţi parametri cinetici cum ar fi: constantele vitezei de creştere, de iniţiere, concentraţia macroradicalilor. S-a stabilit de asemenea că întreruperea lanţului la acest tip de polimerizare, pentru mulţi monomeri decurge în domeniul difuziei chiar la grade iniţiale ale conversiei (548, 549).

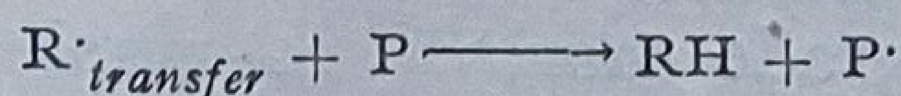
Reacţia de transfer de lanţ şi inhibare. Teoria generală a efectului de gel, nu ia în considerare influenţa reacţiilor de transfer de lanţ la grade mari de transformare, iar în literatura de specialitate există deocamdată puţine date în legătură cu această problemă [550—552].

Pe măsura creşterii gradului de transformare a monomerului în polimer, rolul reacţiei de transfer de lanţ prin intermediul macromoleculelor sporeşte considerabil. Evident acest fenomen este legat de mărirea concentraţiei polimerului în sistem. În afară de aceasta, se constată că valoarea constantei de transfer de lanţ, prin intermediul moleculelor de polimer, depinde de gradul de polimerizare, determinat la rîndul său de conversie. G. V. Schulz

şi alţi autori [70, 553, 554] au arătat că valoarea constantei de transfer de lanţ prin intermediul polimerului, în cazul polimerizării metacrilatului de metil depinde sensibil de masa moleculară a polimerului: ea scade, pe măsura creşterii acesteia. Fenomenul este determinat în mare măsură de transferul de lanţ prin intermediul grupelor finale rezultate prin disproporţionare şi nu prin grupele aparţinînd iniţiatorului. O dovadă în acest sens este că valoarea constantei de transfer prin intermediul polimerului nu depinde de natura iniţiatorului. Constantele de transfer prin intermediul grupelor interne şi finale sînt:

$$\left(\frac{k}{k_2}\right)_{gr.\ int,} = 2,2 \cdot 10^{-5}; \left(\frac{k}{k_2}\right)_{gr.\ finale} = 0,10$$

S-a dovedit de asemenea, că gradul de polimerizare, la conversii mari este mai ridicat decît rezultă din valoarea vitezei de reacţie, ceea ce se explică, dacă admitem că pe măsura creşterii gradului de transformare, greutatea specifică a reacţiei de transfer de lanţ, avînd la bază ineracţiunea radicalilor primari cu macromoleculele, devine mai mare:



$$R^{\cdot}_{transfer} + P \longrightarrow RH + P^{\cdot}$$



$$P^{\cdot} + nM \longrightarrow \text{polimer ramificat}$$

Reacţia de transfer prin intermediul moleculei de polimer, conduce la formarea unui macroradical, conţinînd valenţa liberă la unul dintre atomii de carbon. Adiţia moleculei de monomer la acest centru are ca rezultat obţinerea polimerilor ramificaţi a căror masă moleculară este mai mare decît cea dedusă din relaţiile valabile în cinetica pentru gradele mici de conversie.

Viteza reacţiei de transfer prin intermediul moleculelor de polimer v_{2tp}, este egală cu viteza formării catenelor laterale, fiind dată de ecuaţia:

$$v_{2tp} = k_{2tp}\, nc \qquad [2-456]$$

unde: n— concentraţia în radicali; c— concentraţia în macromolecule; k_{2tp} — constanta vitezei de transfer prin intermediul polimerului.

Reacţia de transfer, nu influenţează lanţul cinetic ν. De aceea dacă întreruperea catenelor macromoleculare are loc în principal prin interacţiunea reciprocă a macroradicalilor, lungimea medie a acestora din urmă, fixaţi ca ramificaţii la catena principală, reprezintă jumătate din lungimea lanţului cinetic $\nu/2$. Dacă întreruperea se realizează prin disproporţionare lungimea este $1/2\nu$ iar prin combinare $1,5\ \nu$. Lungimea lanţului macromoleculelor neramificate formate în aceste condiţii, reprezintă respectiv ν şi 2ν. Deci lungimea ramificaţiilor este jumătate din cea a macromoleculelor liniare formate în aceleaşi condiţii prin disproporţionare.

Reţinem în continuare cîteva particularităţi ale reacţiei de inhibare ce decurge în condiţiile polimerizării la grade mari de conversie. Deşi cercetării proceselor de inhibare ale polimerizării radicalice înlănţuite îi sînt consacrate numeroase studii, teoria inhibării mai prezintă unele laturi mai puţin

cercetate, una dintre ele privind şi desfăşurarea reacţiei în condiţiile polimerizării la grade mari de conversie.

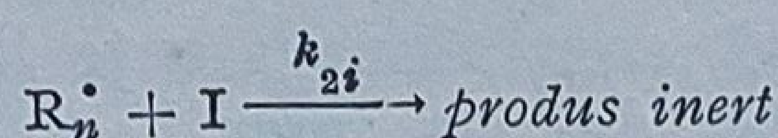
Atunci cînd inhibarea se desfăşoară în medii înalt vîscoase, schema cinetică valabilă la grade mici de conversie poate fi simplificată, întrucît în acest caz unele reacţii elementare sînt controlate de procesele de difuzie. În acelaşi timp, în prezenţa inhibitorilor slabi, transformarea macroradicalilor în produse inactive, în domeniul difuziei, poate fi observată abia la conversii apropiate de 100%.

Cercetarea inhibitorilor cu mică eficacitate ($k_{2i} < 10^{-11} \cdot mol^{-1} \cdot s$) arată că, practic aceştia nu se consumă în timpul polimerizării, ceea ce rezultă din ecuaţia variaţiei consumului de monomer în timpul inhibării:

$$\frac{\Delta[M]}{[M]_0} = 1 - \left(\frac{[I]}{[I]_0}\right)^{k_2/k_{2i}} \qquad [2-457]$$

unde $\Delta[M]$- variaţia concentraţiei monomerului la un anume moment al inhibării; $[M]_0$- concentraţia iniţială a monomerului; $[I]$ şi $[I]_0$ respectiv concentraţia la un moment dat şi iniţială a inhibitorului; k_2 şi k_{2i} respectiv constantele de creştere şi inhibare.

Studiul polimerizării la grade mari de conversie a arătat [531], că în prezenţa inhibitorilor cu slabă eficacitate, este justificată în anumite condiţii, neglijarea întreruperii prin interacţiunea macroradicalilor. O serie de inhibitori slabi favorizează un proces de întrerupere, de tipul:



$$R_n^{\cdot} + I \xrightarrow{k_{2i}} produs\ inert$$

cu o viteză mai mare decît cea după care decurge interacţiunea bimoleculară a radicalilor:



$$R_n^{\cdot} + R_m^{\cdot} \longrightarrow R_{n+m} \text{ sau } R_n + R_m$$

considerînd că în absenţa inhibitorului întreruperea decurge prin intermediul macroradicalilor, se poate scrie:

$$\frac{v_3}{v_{2i}} = \frac{k_{2i}[I]}{k_3^{1/2} \cdot v_1^{1/2}} \qquad [2-458]$$

de unde rezultă că efectul inhibării este direct proporţional cu concentraţia inhibitorului. Din ecuaţia [2—458] se vede că întrucît k_3 scade cu conversia, v_3/v_{2i} creşte odată cu creşterea gradului de transformare. Deoarece la conversii mari variază nu numai v_3 dar şi v_1, valoarea v_3/v_{2i} creşte şi mai mult.

Urmărind dependenţa k_{2i} şi k_3 de temperatură, pentru cazul fotoiniţierii, se observă că variaţia v_3/v_{2i} cu temperatura este determinată de valoarea $(1/2\, E_3 - E_{2i})$. Întrucît $E > 1/2\, E_3$, v_3/v_{2i} trebuie să crească cu temperatura.

În figura 83 este redată dependenţa raportului vitezei de polimerizare şi a celei iniţiale, de conversie, de unde rezultă că în prezenţa unui inhibitor slab, eficacitatea inhibării creşte cu conversia.

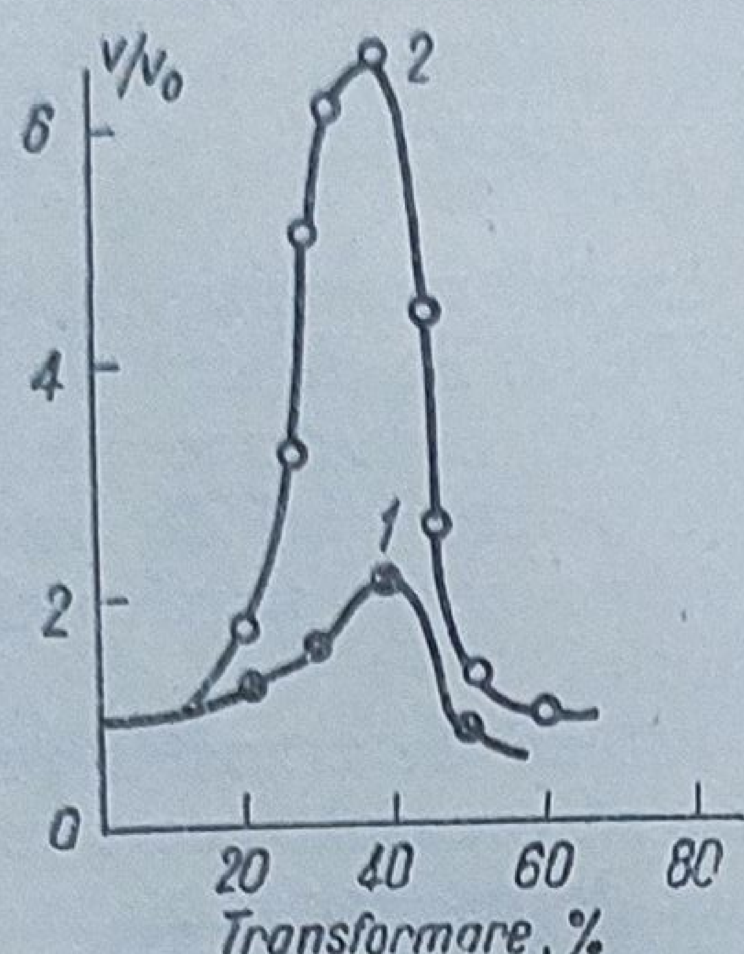


Fig. 83 Dependența v/v_0 de conversie în cazul polimerizării metacrilatului de metil în prezența tetranitrometanului, la 50°C: 1—1,0% tetranitrometan; 2—fără adaus [531]

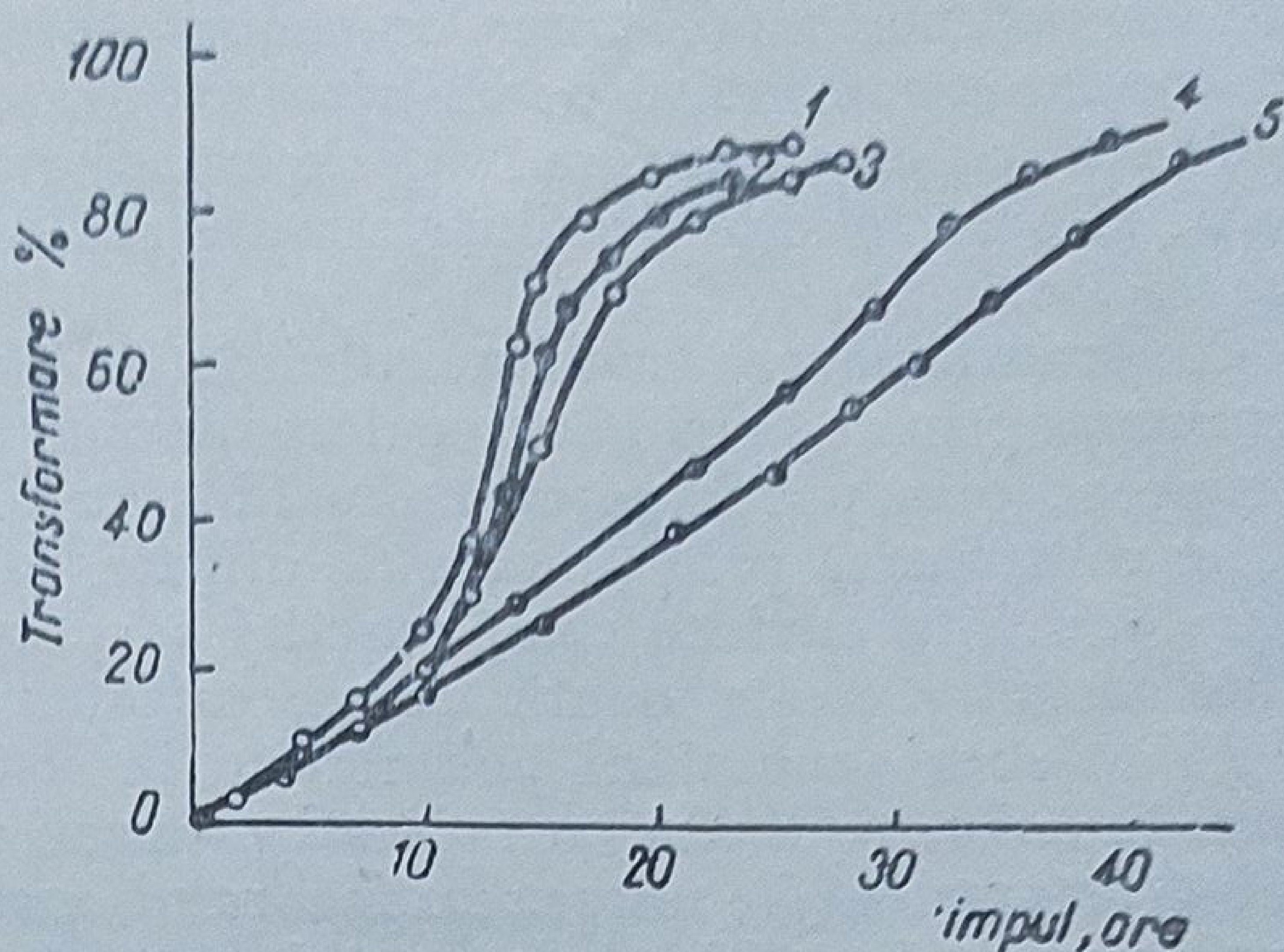
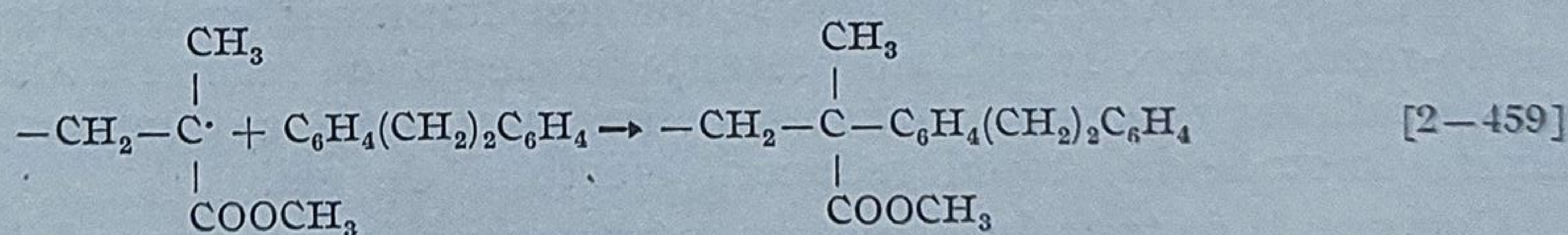


Fig. 84 Curbele fotopolimerizării metacrilatului de metil sensibilizate cu dibenzoil ($2{,}76 \cdot 10^{-3}$ mol·l^{-1}) în prezența hidrocarburilor aromatice: 1—fără adaus; 2—naftalină ($3{,}65 \cdot 10^{-3}$ mol·l^{-1}); 3—fenantren ($3{,}26 \cdot 10^{-2}$ mol·l^{-1}); 4—antracen ($2{,}6 \cdot 10^{-3}$ mol·l^{-1}); 5—crizen ($8{,}45 \cdot 10^{-3}$ mol·l^{-1}) [531]

Cercetarea polimerizării la grade mari de conversie, în prezența inhibitorilor slabi, permite evaluarea activității lor cantitative. Aceasta a fost, spre exemplu posibil, în cazul compușilor aromatici, în stare condensată, utilizați ca inhibitori în procesul de fotopolimerizare a unei serii de monomeri [531]. S-a dovedit, că aceste combinații, nu produc inhibarea polimerizării inițiate chimic, dar în prezența luminii manifestă o activitate importantă, această comportare fiind pusă pe seama trecerii inhibitorului aromatic în stare de triplet (Fig. 84).

Interacțiunea macroradicalilor cu antracenul poate să se desfășoare după următorul mecanism:



$$-CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle COOCH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\cdot + C_6H_4(CH_2)_2C_6H_4 \rightarrow -CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle COOCH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-C_6H_4(CH_2)_2C_6H_4 \qquad [2-459]$$

Reglarea proceselor de polimerizare radicalică ce decurg la grade mari de conversie. Datele din literatură atestă mai multe posibilități de dirijare a proceselor de polimerizare la grade mari de conversie, constînd de fapt în reducerea efectului de gel.

Astfel o cale este cea a utilizării unor inițiatori adecvați căci cercetarea polimerizării la grade mari de conversie, din punct de vedere a variabilității parametrilor cinetici, a arătat următoarele influențe ale naturii inițiatorului:

1) Constanta vitezei de descompunere a inițiatorilor (k_0) depinde de natura lor chimică și vîscozitatea mediului. Deci pe măsura transformării mono-

merului în polimer, modificarea concentraţiei iniţiatorului nu va fi uniformă, iar cu creşterea conversiei, deci a viscozităţii, viteza de iniţiere se va reduce.

2) Odată cu creşterea gradului de transformare, se modifică eficacitatea iniţierii, atît în funcţie de dimensiunile radicalilor primari cît şi de reactivitatea lor.

3) Cu transformarea monomerului în polimer, creşte viscozitatea, iar întreruperea prin ciocniri bimoleculare, devine mai dificilă. Pe de altă parte, întreruperea prin participarea radicalilor cu dimensiuni geometrice relativ mici, se controlează prin procese de difuzie, la grade foarte mari de transformare. Cu alte cuvinte rolul reacţiei ce decurge în prezenţa particulelor micromoleculare creşte odată cu viscozitatea mediului.

4) Pe măsura acumulării polimerului în sistem, viteza de transfer prin intermediul său, realizată cu radicali primari, începe să crească, acest proces fiind determinat de natura iniţiatorului, mai exact de reactivitatea radicalilor primari. Este bine cunoscut faptul că transferul poate fi favorizat de un iniţiator şi limitat de altul.

5) Variaţia diferită a vitezei de iniţiere cu gradul de conversie, în prezenţa inhibitorilor, favorizează modificarea neuniformă a viscozităţii mediului pe măsura creşterii conversiei şi este însoţită de schimbarea valorilor constantelor de întrerupere (k_3), creştere (k_2) şi a concentraţiei macroradicalilor.

Deci cercetarea polimerizării la grade mari de conversie, trebuie să urmărească şi o serie de probleme legate de comportarea iniţiatorului, cum ar fi: cinetica descompunerii sale, modificarea eficacităţii iniţierii şi constantelor de descompunere pe măsura conversiei, posibilitatea de întrerupere şi transfer prin participarea radicalilor primari şi a macroradicalilor.

De aici rezultă că prin alegerea judicioasă a iniţiatorului se poate reduce efectul de gel în timpul polimerizării vinilice.

Alte metode care duc la limitarea creşterii viscozităţii, constau în introducerea adausurilor active în mediul de polimerizare. Astfel prezenţa în monomer a unor substanţe de natura aminelor, favorizează dispariţia aproape completă a efectului de gel. Această comportare se mai observă la o serie de combinaţii capabile să formeze împreună cu iniţiatorul sisteme oxido-reducătoare. În schimb prezenţa în mediul de reacţie a altor adausuri poate influenţa negativ calitatea polimerului, ceea ce limitează utilizarea acestei metode în scopul reducerii efectului de gel.

Unii agenţi de transfer de natura tetraclorurii de carbon scad de asemenea valoarea efectului de autoaccelerare. Dar obţinerea unor rezultate vizibile în acest caz, este legată de utilizarea unor cantităţi mari de agent de transfer. În fine efectul de gel poate fi redus termic.

La temperaturi ridicate, sistemul obţine proprietăţi asemănătoare lichidelor, ceea ce conduce la micşorarea efectelor caracteristice pentru polimerizările în medii viscoase. Totuşi nici această cale nu este întotdeauna utilizabilă căci polimerizarea la temperaturi ridicate nu permite obţinerea polimerilor cu anumite proprietăţi.

Mari perspective se deschid însă metodei bazate pe folosirea „inhibitorilor slabi”, strîns legată de particularităţile inhibării în medii viscoase.

2.5.7.10. ω – Polimerizarea

În timpul polimerizării unor monomeri, simultan cu obținerea polimerilor obișnuiți se constată apariția unor compuși poroși, parțial umflați, opaci, caracterizați prin reactivitate deosebită, capabili să inițieze polimerizarea diferiților monomeri [555–562].

Germenii unui asemenea produs, care a fost denumit *ω-polimer* pot apare în orice parte a vasului de polimerizare, accesibilă vaporilor monomerului, la diferite grade de conversie. Ulterior germenii formați cresc și întreaga cantitate de monomer se transformă în scurt timp în ω-polimer, ecuația cinetică după care se conduce reacția, fiind:

$$dw/dt = kw \qquad [2-460]$$

unde: w— cantitatea de ω- polimer la momentul t; k— constanta de viteză. Creșterea vitezei de polimerizare în timp, indică formarea în prezența ω- polimerului a noi centri activi. Un efect asemănător se manifestă la introducerea unui germene activ din ω- polimer în monomer.

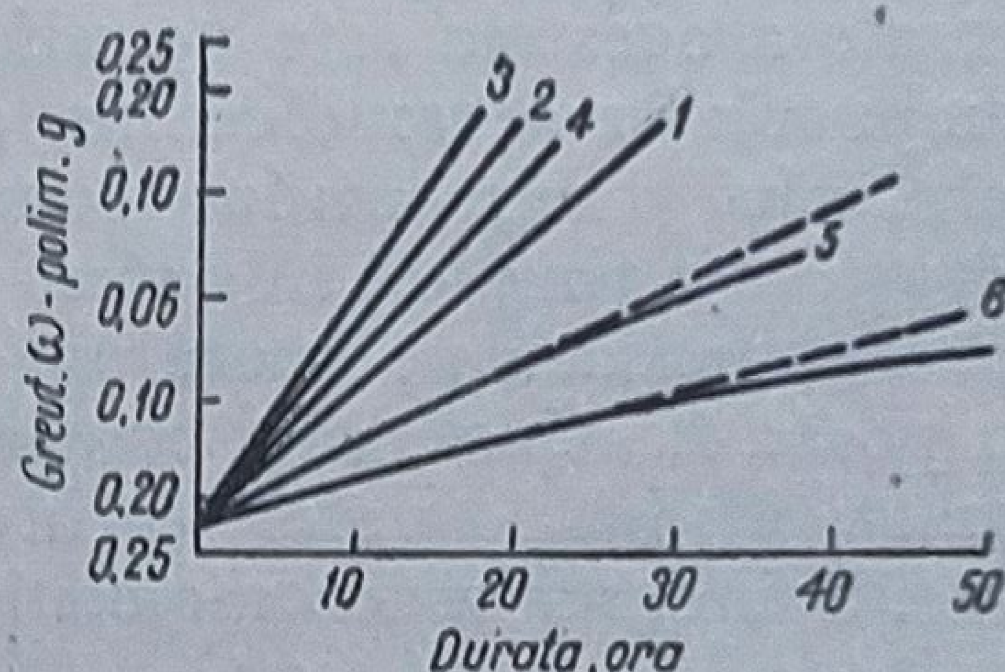


Fig. 85 Dependența greutății ω-polimerului din cloropren, de durată: 1–5°C; 2–18°C; 3–25°; 4–35°

Cercetarea cineticii de polimerizare pe forme active în prezența inhibitorilor polimerizării radicalice (oxigen, oxizi de azot), a indicat și inhibarea ω- polimerizării, demonstrînd natura radicalică a acestui proces.

Dependența liniară dintre viteza de polimerizare și greutatea ω-polimerului (ecuația [2–460]) arată că numărul radicalilor din sistem este proporțional cu greutatea polimerului, deci se poate scrie:

$$\frac{dn}{dt} = k'n \qquad [2-461]$$

unde n— numărul centrelor active din polimer; k'— constanta ce caracterizează procesul de formare al centrelor active în sistem. Integrarea ecuației [2–461] dă:

$$\log w = k''t + const. \qquad [2-462]$$

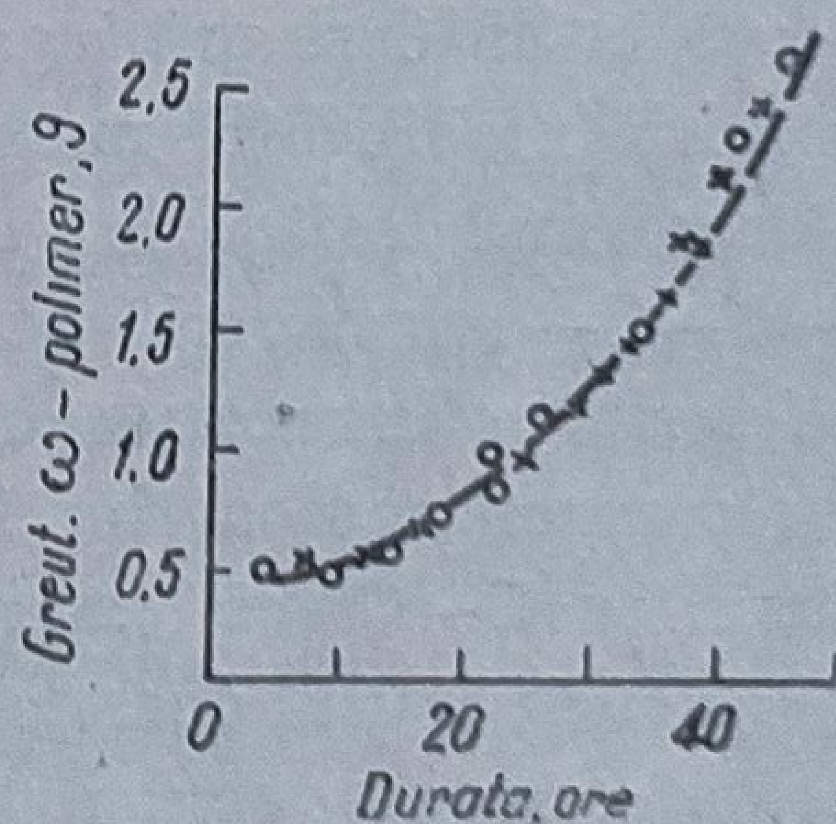


Fig. 86 Cinetica polimerizării cloroprenului în prezența ω-polimerului cloroprenului în greutăți Mak-Ben, la 20°C: x-germenele ω-polimerului obținut prin fotopolimerizare; o-germene obținut prin polimerizarea cloroprenului pe sodiu metalic [70]

În figurile 85 și 86 se pot urmări, respectiv dependența dintre greutatea ω-polimerului și timp și cinetica polimerizării, în cazul cloroprenului.

S-a emis următoarea teorie în legătură cu ω-polimerizarea. În timpul polimeriză-

rii, datorită fluctuaţiei concentraţiei în macromolecule şi macroradicali liberi, este posibilă formarea fragmentelor reticulate. Asemenea compactizări locale se comportă ca adevărate celule osmotice: moleculele de monomer difuzează liber în profunzimea compactităţii formate, iar macromoleculele fixate în reţeaua tridimensională, nu pot evada din domeniul compactizat. Ca urmare reţeaua macromoleculară, dintr-un asemenea domeniu se află în stare tensionată. Viteza de polimerizare în compactitatea formată este mai mare, datorită vitezei mai mici de întrerupere decît în restul mediului. Macromoleculele sintetizate datorită transferului prin intermediul polimerului (în diene şi datorită adiţiei la dublele legături ale polimerului) se fixează la reţeaua deja formată. Desfăşurarea acestor procese este favorizată de concentraţii mari în polimer, întreruperea radicalilor decurgînd astfel cu viteze mai mici. Aceste fenomene conduc la creşterea continuă a concentraţiei relative de polimer în domeniile compacte formate şi respectiv la creşterea presiunii osmotice şi a gradului de tensionare a reţelei polimere. Fenomenul de tensionare a legăturilor transversale a acesteia este neuniform, iar la concentraţii suficient de mari ale compusului macromolecular, ele se scindează, ceea ce conduce la creşterea volumului fragmentului compactizat şi la scăderea presiunii osmotice. Totuşi, atît timp cît în sistem există monomer, starea de echilibru corespunzătoare umflării polimerului (cu un anumit grad de reticulare) în monomer nu poate fi atinsă, căci continuarea polimerizării ridică din nou presiunea osmotică pînă la valori ce favorizează ruperea legăturilor celor mai tensionate. Scindarea macromoleculelor este însoţită de formarea radicalilor liberi şi conduce deci la iniţierea polimerizării. Viteza reacţiei de întrerupere la concentraţii mari în polimer şi temperaturi relativ coborîte (5—25 °C) este practic zero şi din acest motiv se stabileşte o dependenţă liniară între viteza de polimerizare şi greutatea ω-polimerului. Abateri de la această regulă se observă la 35 °C şi sînt legate de creşterea vitezei de întrerupere, ca urmare a măririi mobilităţii macromoleculelor pe măsura creşterii temperaturii.

Mecanismul desfăşurării ω-polimerizării prin intermediul scindării legăturilor—C—C— a fost verificat cu ajutorul metodelor radioactive [563]. Ca model s-a folosit polimerizarea cloroprenului pe germeni de ω-polimer, obţinuţi din cloropren radioactiv. Dacă polimerizarea se desfăşoară fără scindarea legăturilor C—C din catenele polimere, iar compusul format se stratifică pe germenele iniţial doar partea centrală a acestuia trebuie să prezinte radioactivitate, în caz contrar, întregul polimer va fi radioactiv. Rezultatele experimentale au confirmat cea din urmă ipoteză.

Reprezentările privind mecanismul desfăşurării ω—polimerizării conchid că apariţia ω—polimerului nu este dependentă de mecanismul formării germenilor. Deci formarea ω—polimerilor se va produce nu numai în condiţiile polimerizării radicalice ci şi prin mecanisme ionice (anionic spre exemplu, dacă este vorba de cloropren [563]).

2.5.8. Procese de polimerizare radicalică în sistem heterogen

Tratarea cinetică descrisă, este aplicabilă proceselor de polimerizare în soluție, cînd compusul macromolecular rezultat se dizolvă treptat, pe măsura desfășurării procesului, în amestecul de reacție. Asemenea condiții se respectă în cazul polimerizărilor în masă, cînd polimerul este solubil în monomerul său și în reacțiile conduse în prezența unor solvenți adecvați.

Abateri importante de la schema cinetică a polimerizărilor în sistem omogen se observă la tratarea sistemelor heterogene, formate fie prin polimerizarea în masă, finalizată cu obținerea produselor insolubile în monomer, fie cînd reacția se conduce în emulsie, sau în prezența unui precipitant.

2.5.8.1. Polimerizarea în masă (bloc), în sistem heterogen

S-a văzut că un prim caz al polimerizării în sistem heterogen este acela al obținerii polimerilor insolubili în propriul monomer, care în consecință, se separă treptat din mediul de reacție, în tot timpul desfășurării procesului de polimerizare. Studiate cu mult interes, sînt reacțiile de polimerizare în masă ale nitrilului acrilic și clorurii de vinil.

Polimerizarea în bloc, poartă un caracter *autocatalitic*, neremarcîndu-se la conversii mari o scădere a vitezei de reacție prin consumarea monomerului, așa cum se întîmplă în sistem omogen [564—568]. W. I. Bengough și R. G. W. Norrish [564] au stabilit că *natura autocatalitică a polimerizării* clorurii de vinil, spre exemplu, se datorește prezenței polimerului precipitat. Mai mult, s-a sugerat că activitatea polimerului precipitat este proporțională cu aria suprafeței particulelor astfel obținute. Acești autori au propus, pentru explicarea mecanismului și cineticii polimerizării în sistem heterogen, o teorie bazată pe imobilizarea radicalilor la suprafața particulelor de polimer. S-a observat, că reacția de transfer de lanț ce decurge la suprafața particulelor precipitate, produce o creștere a concentrației radicalilor, datorită limitării întreruperii bimoleculare; radicalii imobilizați se transformă prin transfer către monomer în macromolecule inactive și noi catene în creștere.

Teoria „suprafeței imobilizatoare" nu este însă aplicabilă proceselor de polimerizare la care transferul de lanț este neînsemnat, așa cum se întîmplă în cazul nitrilului acrilic. Cinetica polimerizării în bloc a acestui monomer a fost studiată de către C. H. Bamford și colab. [566, 568—570]. S-a observat, că polimerul obținut prin fotoinițiere la temperatura de 25°C, este un inițiator extrem de activ la 60°C [566, 568]. Astfel, polimerizarea în bloc a nitrilului acrilic în prezența unui *fotoinițiator volatil*, lucrînd la temperatura de 25°C, permite obținerea unui polimer foarte activ. Asemenea rezultate s-au înregistrat prin folosirea drept fotoinițiator a peroxidului terțiar butilic urmată de eliminarea atentă, ulterioară a excesului de inițiator și monomer, prin distilare în vid. Dacă se utilizează monomer proas-

păt distilat, polimerul format, nu reacţionează la temperatura camerei. La 60 °C, doar în două minute de încălzire, se produce polimerizarea unei cantităţi importante de monomer (10%), după care viteza procesului se reduce considerabil [568]. Rezultate similare se obţin şi atunci cînd iniţiatorul nu se îndepărtează înainte de încălzirea la 60 °C [566]. Deşi activitatea *fotopolimerului* nu este afectată de tratamentul termic în vid la 60 °C, după cîteva zile de păstrare însă, în absenţa monomerului, ea se pierde sub acţiunea oxigenului [569].

S-a conchis, că activitatea fotopolimerului, ar fi cauzată de înglobarea mecanică a radicalilor în polimer, care ar fi accesibili doar acţiunii unor molecule mici, de exemplu oxigen. Ridicînd temperatura la 60 °C în prezenţa monomerului, se realizează o umflare eficientă a polimerului, care îngăduie ulterior polimerizarea. Prezenţa *radicalilor imobilizaţi* s-a demonstrat, creindu-se condiţii spre a reacţiona de exemplu cu DPPH [568] sau prin măsurători RES [571], care au indicat concentraţii în radicali de 10 $mol \cdot l^{-1}$. Aceste rezultate, au condus la formularea *teoriei ,,ocluziunii''* [450, 566, 568] a polimerizării vinilice heterogene.

Conform acestei teorii un macroradical precipită ca *o încolăcire rigidă*, micşorîndu-se reactivitatea prin reducerea accesibilităţii reactanţilor, care trebuie să învingă o barieră a procesului de difuzie, cînd capătul reactiv este înconjurat de restul catenei centrului activ. Desigur, nu este obligator ca toţi macroradicalii să sufere o asemenea dispunere, dar în mod statistic trebuie admisă existenţa unei fracţiuni aflate în această situaţie. Reactivitatea macroradicalului se poate reduce încă mai mult atunci cînd încolăcirile catenei includ şi particulele de polimer. Reactivitatea unor asemenea macroradicali depinde în mare măsură de gradul de umflare atins de polimer în sistemul dat şi anume este de aşteptat ca încolăcirea macroradicalului să fie maximă atunci cînd eficacitatea umflării este minimă.

Pentru discuţia şi interpretarea rezultatelor experimentale se impune introducerea noţiunii de *grad de încolăcire* sau *ocluziune*, care deşi nu poate fi precis definit, trebuie privit ca un parametru ce indică mărimea barierei pe care trebuie s-o învingă un reactant oarecare spre a putea reacţiona cu radicalul imobilizat.

Influenţa gradului de ocluziune asupra constantelor vitezei de reacţie. Toate constantele vitezelor de reacţie ale macroradicalilor liberi sînt reduse prin fenomenul de ocluziune, deşi acesta este mai mult rezultatul unui efect mecanic decît chimic. Întreruperea bimoleculară este afectată în cea mai mare măsură. Reacţiile implicînd molecule mici, cum ar fi cele de creştere şi transfer sînt influenţate mai puţin, totuşi valorile extreme ale gradului de ocluziune pot preveni aceste reacţii.

Întrucît viteza de reacţie depinde exclusiv de raportul vitezelor de creştere şi întrerupere, efectul ocluziunii va consta în principal în accentuarea vitezei totale de polimerizare şi în creşterea importanţei reacţiilor de transfer în raport cu cele de întrerupere.

Deşi întreruperea radicalică bimoleculară, obişnuită, poate fi enorm redusă prin dezvoltarea fenomenului de ocluziune, în acest caz sînt totuşi posibile următoarele mecanisme :

74-96

1) Doi macroradicali, care n-au crescut suficient spre a precipita, pot interacționa în soluție;

2) Un radical de dimensiuni mici, poate pătrunde totuși în încolăcirea formată, conținînd extremitatea cu electronul neîmperecheat, producîndu-se reacția dintre cele două particule. Deși pare dificilă difuzia unui asemenea radical micromolecular către centrul activ, barierea ce limitează această reacție odată învinsă, procesul obține șanse mari căci și expulzarea inversă a radicalului cu dimensiuni mici din încolăcire, este legată de asemenea de mari dificultăți.

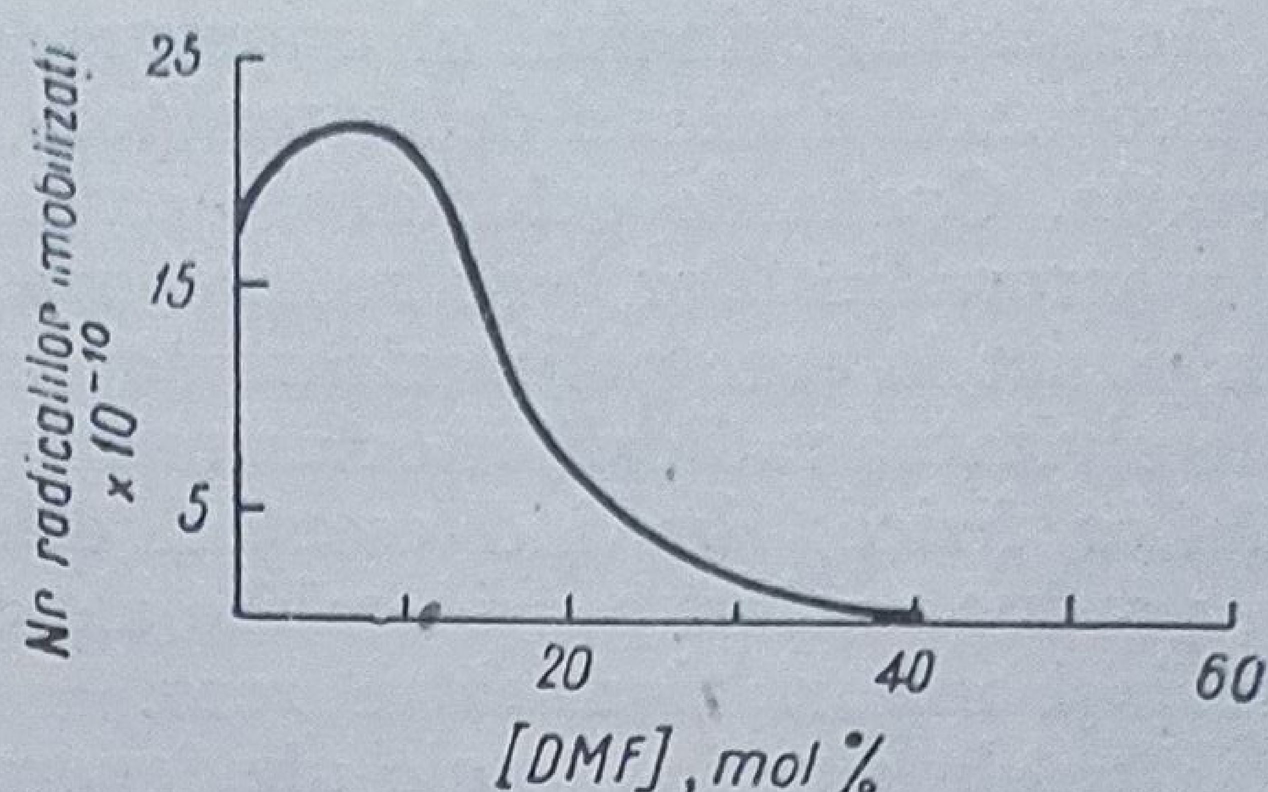


Fig. 87 Numărul de radicali de poli(acrilonitril) ocluzionați în funcție de concentrația DMF, la temperatura de 20°C, conducînd polimerizarea pînă la un grad de conversie de 20% în prezența dibutilperoxidului drept inițiator [153]

3) Capetele reactive ale macroradicalilor ocluzionați, întîmplător pot rămîne la suprafață și atunci interacțiunea cu alți radicali va fi mult favorizată. Temperaturi ridicate vor ajuta un asemenea proces accelerînd tendința particulelor imobilizate de a se dispersa sub acțiunea agitării termice.

4) Transferul de lanț poate decurge intern, prin migrarea unui radical micromolecular în soluție.

Activitatea prelungită a fotopolimerului, arată că în timpul reacției la temperatura de 25°C, apare un grad extrem de mare de ocluzionare, ce preîntîmpină reacțiile ulterioare, chiar atunci cînd polimerul este lăsat în prezența monomerului un timp prelungit. Mai mult, chiar formarea radicalilor mobili, prin transferul către monomer devine ușor neglijabilă. Creșterea numărului de radicali ocluzionați, în prezența unor mici cantități de agent de umflare, demonstrează că aceștia sînt capabili, în anumite condiții, să sufere oarecare procese de creștere în interiorul agregatelor de polimer, ce-i conțin. Astfel se observă (Fig. 87) că viteza de polimerizare a nitrilului acrilic, în prezența unui agent de umflare (DMF), la temperatura de 20°C trece printr-un maximum la aproximativ 8% moli DMF. Cantități de agent ce depășesc această valoare, produc umflarea polimerului, limitînd fenomenul de ocluzionare. Pe măsura creșterii temperaturii, concentrația în radicali imobilizați scade (tabela 106).

74–96

Tabela 106

Concentrația radicalilor ocluzionați în funcție de temperatura fotopolimerizării [153]

Temperatura °C	Nr. radicalilor ocluzionați $\times 10^{-16}$
20	3,7
25	2,3
40	0,8
60	0,1

Rezultatul principal al unor grade de ocluzionare moderate, este reducerea constantei vitezei de întrerupere, determinînd creşterea vitezei globale de reacţie. Grade de ocluzionare extreme, ce determină completa imobilizare a macroradicalilor, vor reduce constanta vitezei de creştere, atingîndu-se un punct la care polimerizarea aparent nu se mai produce. În sens chimic, reactivitatea radicalilor ocluzionaţi nu este alterată, dar din cauza împiedicărilor fizice, limitînd esenţial difuzia monomerului către centrul activ, se produc scăderi considerabile ale constantelor de viteză, care devin foarte mici şi uneori tind către zero.

Efectele cinetice totale ale fenomenului de ocluzionare. Particularităţile procesului de polimerizare în sistem heterogen sînt determinate indirect, de numărul particulelor de polimer prezente în masa de reacţie şi de greutatea lor totală. Deoarece pe măsura desfăşurării procesului, va creşte atît numărul, cît şi dimensiunea medie a particulelor, constanta vitezei de întrerupere se va reduce progresiv, conducînd la autoaccelerarea procesului. În condiţiile în care toate constantele vitezelor reacţiilor elementare ale polimerizării se modifică, nu se pot stabili ecuaţii cinetice simple, care să caracterizeze procesul. Efectul fiind în principal produs de caracterul reacţiei de întrerupere, este de aşteptat ca exponentul iniţiatorului, să fie mai mare decît 1/2, căci la grade extreme de ocluzionare, întreruperea decurge ca un proces de ordinul I.

Cercetarea dependenţei masei moleculare de temperatură, arată că peste 25 °C procesul de umflare şi cel de agitare termică a agregatelor macromoleculare este favorizat, permiţînd ca reacţia de creştere să decurgă mai uşor, fără a se facilita întreruperea. Totuşi, la temperaturi mai mari ($\simeq$60 °C) ocluzionarea este în aşa măsură diminuată, încît întreruperea bimoleculară devine preponderentă, reducînd treptat valoarea masei moleculare. Rezultatul acestor influenţe contradictorii determină apariţia unui maximum pe curba dependenţei masei moleculare (respectiv vîscozităţii) de temperatură (Fig. 88).

Efectul agentului de transfer de lanţ asupra vitezei de reacţie, poate fi explicat prin evadarea din particulele de polimer a unor radicali micromoleculari, formaţi ca rezultat al acestei reacţii. Transferul de lanţ, poate contribui deci la reducerea masei moleculare, limitînd numărul radicalilor ocluzionaţi. Cînd reacţia de transfer de lanţ este importantă, polimerizarea pierde caracterul heterogen, iar rezultatele sînt de natura celor reprezentate în figura 89. Aceste concluzii, sînt argumentate de efectuarea polimerizării în prezenţa $FeCl_3$, cînd procesul de întrerupere de ordinul întîi domină complet reacţia bimoleculară:

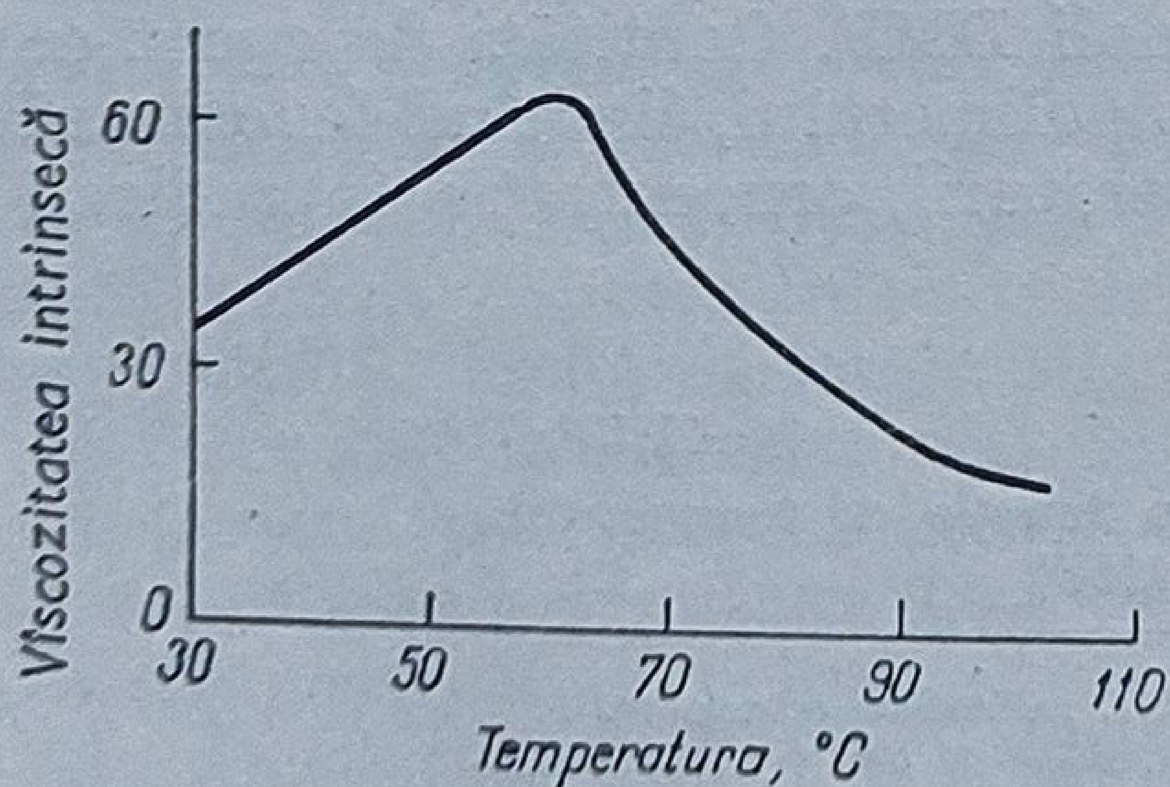


Fig. 88 Variaţia vîscozităţii intrinseci a nitrilului acrilic cu temperatura, în timpul polimerizării bloc, realizată cu 2,7 · 10^{-2} moli peroxid de benzoil ca iniţiator [153]



$$R^{\cdot} + FeCl_3 \longrightarrow R-Cl + FeCl_2 \quad [2-463]$$

Într-un asemenea caz vitezele relative de difuzie ale monomerului şi clorurii ferice către particulele de polimer, determină echilibrul accelerare—întîrziere, reacţia devenind heterogenă cînd concentraţia monomerului depăşeşte 6 $mol \cdot l^{-1}$. Aşa cum rezultă din figura 90, viteza scade în oarecare măsură cînd reacţia de întrerupere prin intermediul $FeCl_3$ este favorizată (curba 1) iar cînd predomină reacţia de creştere se produce o autoaccelerare vizibilă (curba 2).

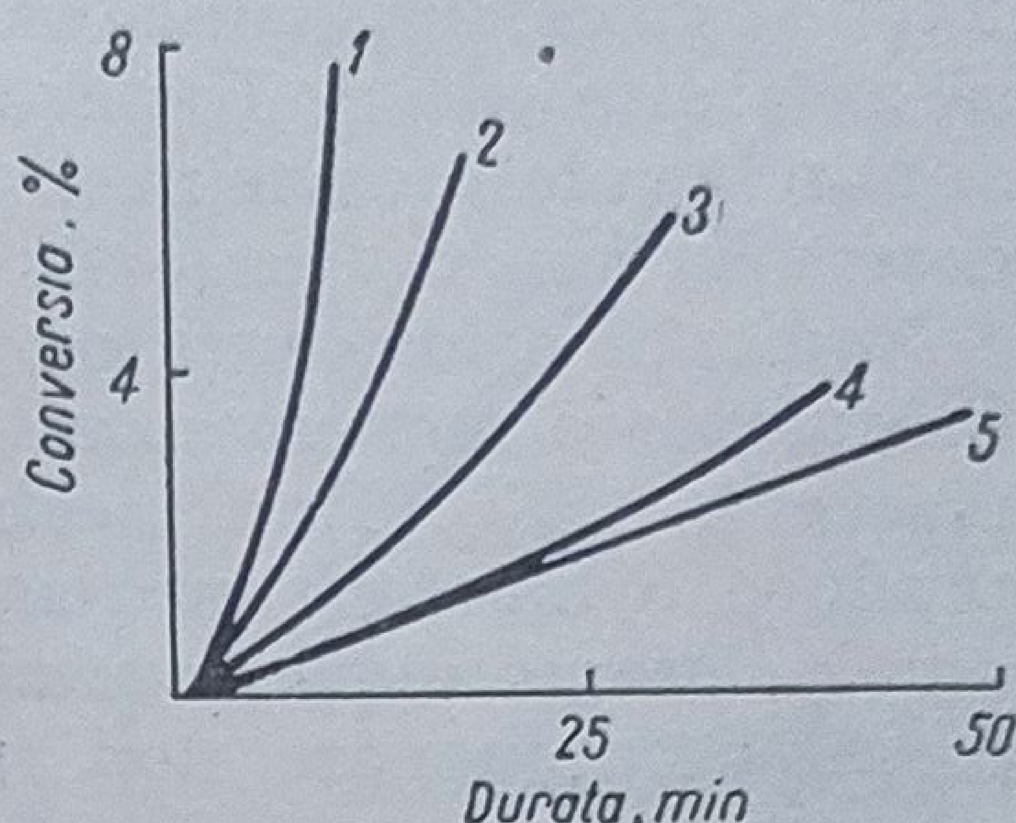


Fig. 89 Efectul agenţilor de transfer puternici, asupra polimerizării în masă a nitrilului acrilic, lucrînd la 60 °C, cu $1,6 \cdot 10^{-2}$% moli bis-azoizobutironitril, în prezenţa n-butilmercaptanului ca agent de transfer, ale cărui concentraţii în $mol.l^{-1}$ au fost: 1—0; 2—$3,74 \cdot 10^{-3}$; 3—$2,53 \cdot 10^{-2}$; 4—$2,95 \cdot 10^{-2}$; 5—$3,14 \cdot 10^{-1}$ [153]

Caracterul reacţiei rapide, de autoaccelerare. Această discuţie, pleacă de la ipoteza că radicalii împiedecaţi s-au obţinut prin fotopolimerizare, la temperatura de 25 °C. Dacă amestecul de reacţie este uşor încălzit, la temperaturi de aproximativ 40 °C, procesul de creştere este evident favorizat, iar măsurătorile RES arată că radicalii nu sînt distruşi. În consecinţă va trebui să se producă o creştere, datorită activităţii lor, în interiorul agregatelor de polimer, ce va ridica gradul de ocluziune pînă la valori de la care practic nu mai sînt posibile reacţii ulterioare. S-a observat, că prin ridicarea temperaturii la 60 °C, toţi radicalii se distrug, în timp ce acei care au suferit un tratament intermediar la 40 °C, la 60 °C, vor participa mai intens la reacţia de creştere, datorită gradului de ocluzionare mai mare.

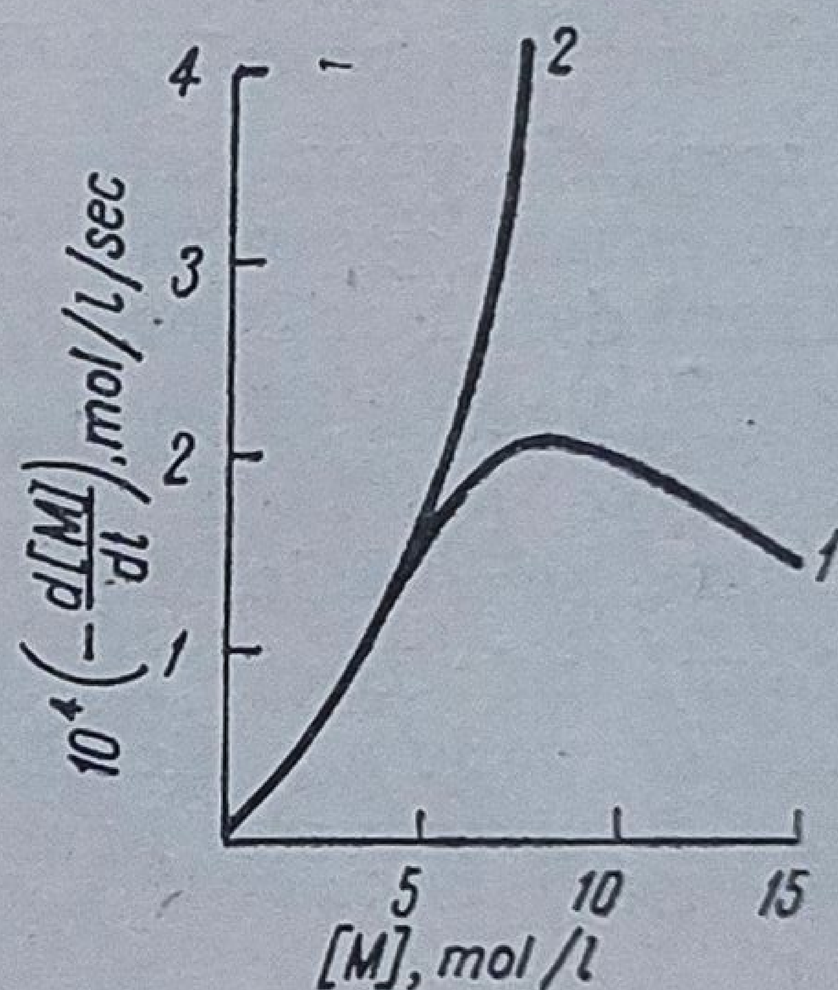


Fig. 90 Viteza de polimerizare a nitrilului acrilic în DMF în funcţie de concentraţia monomerului: 1 — $[FeCl_3 \cdot 6H_2O] = 6,8 \cdot 10^{-3} mol \cdot l^{-1}$; $[AIBN] = 6,20 \cdot 10^{-2} mol \cdot l^{-1}$; 2 — $[FeCl_3 \cdot 6H_2O] = 0$ [azoizobutironitril] $= 7,90 \cdot 10^{-3} mol \cdot l^{-1}$ [153]

Deşi s-a constatat că după 3 minute de încălzire la 60 °C toţi radicalii împiedicaţi dispar, nu se poate spune cu precizie dacă particulele se desfac instantaneu, sau dacă reacţia se produce cel puţin parţial în agregatele umflate. Dacă ne situăm în primul caz, mărimea reacţiei rapide ar putea fi evaluată ca cea a unui postefect obişnuit, conform ecuaţiei:

$$\Delta M = \frac{k_2[M]}{k_3} \lg \frac{\theta + 1}{2} \qquad [2-464]$$

în care θ este raportul vitezelor iniţială şi finală în reacţia rapidă.

Dacă agregatele se disperseazǎ instantaneu, k_2 şi k_3 vor avea valorile corespunzătoare din sistemul omogen, reprezentînd în cazul concret studiat 2458 şi $9,8 \cdot 10^8$ $l \cdot mol^{-1}s^{-1}$ [572]. Pe această bază se calculează $\Delta M = 6 \cdot 10^{-5} mol \cdot l^{-1}$ care contrastează brusc cu valoarea determinată experimental de 1,4 $mol \cdot l^{-1}$.

Rezultă că cel puţin una din constantele de viteză luate în considerare trebuie să aibă alte valori. Explicarea procesului este cu totul mulţumitoare dacă se admit valori foarte mici pentru k_3. Reacţia rapidă se produce deci preponderent în sistem, respectiv în particulele de polimer.

Radicalii ocluzionaţi, au fost utilizaţi pentru iniţierea altor reacţii, prin îndepărtarea monomerului iniţial după fotoiniţierea şi înlocuirea sa cu alţi reactanţi [573]. Prin încălzire la 60°, evitînd reacţiile de transfer se va produce o bloccopolimerizare prin continua creştere a radicalilor ocluzionaţi pe seama monomerului nou introdus. Dacă se instaurează un astfel de proces de propagare, noii radicali de tip X vor continua creşterea cu propriul lor monomer, caracterizat printr-o concentraţie medie $[\overline{M}]$, la sfîrşitul reacţiei. Deci viteza de reacţie în perioada rapidă este dată de:

$$w = k_2[X][\overline{M}] \quad [2-465]$$

$$\frac{dw}{dt} = k_2[\overline{M}]\frac{d[X]}{dt} + k_2[X]\frac{d[M]}{dt} \quad [2-466]$$

În baza ecuaţiei [2—466], pot fi descrise cu anumite rezerve cîteva cazuri limită, de manifestare a reacţiei rapide [153].

Cazul întîi: Cînd $\frac{d[X]}{dt} = \frac{d[M]}{dt} = 0$; realizabil cînd [X] şi [M] sînt constante, respectiv viteza este constantă, deci variaţia conversiei în timp va fi reprezentată liniar (fig. 91).

Cazul doi: Dacă bariera de difuzie nu rămîne constantă în timpul reacţiei, autoaccelerarea se va dezvolta, $d[M]/dt$ se va diminua, iar $[\overline{M}]$ va tinde către zero (curba 2, fig. 91). Dacă noul polimer, favorizează procesul de umflare, se înregistrează o creştere a vitezei în timp (curba 3, fig. 92).

Cazul trei: Dacă [M] rămîne constant, dar în schimb se produce o oarecare distrucţie a radicalilor, relaţia cinetică se complică, dacă nu se presupune că întreruperea în aceste condiţii se realizează după o reacţie de ordinul întîi. Aceasta corespunde unui grad de umflare al polimerului mai mare decît în primele două cazuri, dar comportarea va fi similară cu cea exprimată prin curba 2 din figura 91.

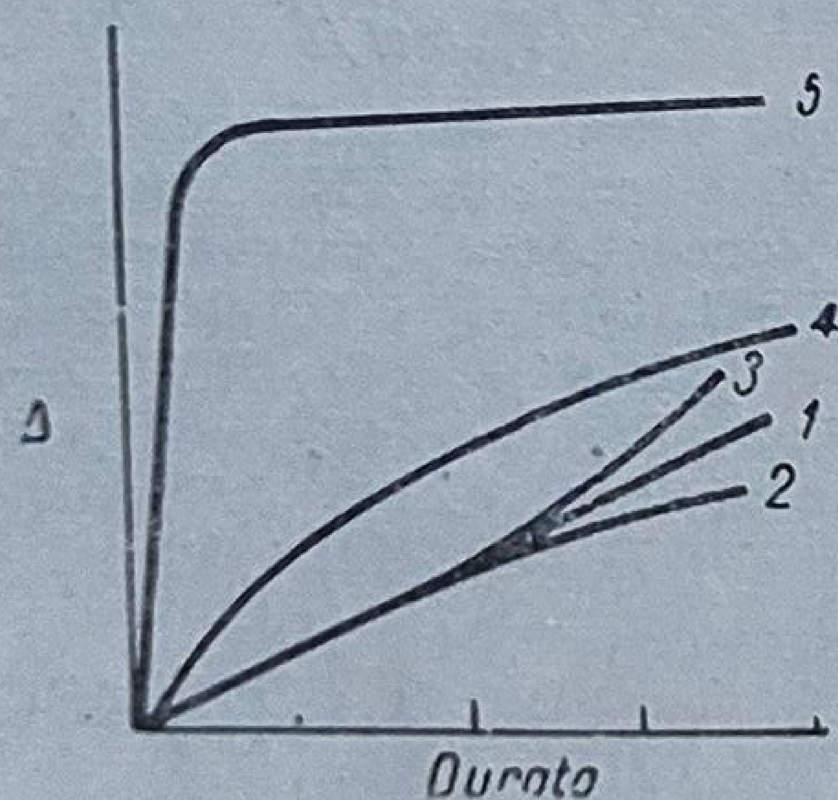


Fig. 91 Forma comportării cinetice a reacţiilor iniţiate cu radicali ocluzionaţi: 1—cazul 1; 2—cazul 2 cu autoocluziune; 3—cazul 3, cu creşterea umflării; 4—cazul 4; 5—cazul 5 [573]

Cazul patru: Dacă se produce întreruperea bimoleculară la $[\overline{M}] = const.$, reacţia rapidă se reduce la un postefect obişnuit, caracterizat printr-o valoare constantă a constantei de întrerupere, avînd valoare mult mai mică decît în soluţie (curba 4, fig. 91).

Cazul cinci: Este cel mai complicat, cînd durata de umflare este comparabilă cu durata polimerizării. Concentraţia radicalilor, se reduce lent, iar cea a monomerului poate diminua treptat, cu o valoare constantă, sau poate apare odată cu procesul de umflare. Este greu de prevăzut

comportarea cinetică a unui asemenea sistem, dar unele cazuri extreme, corespund curbelor 5 şi 6 din figura 92. Rezultatele obţinute cu o gamă largă de monomeri sînt redate în figura 92.

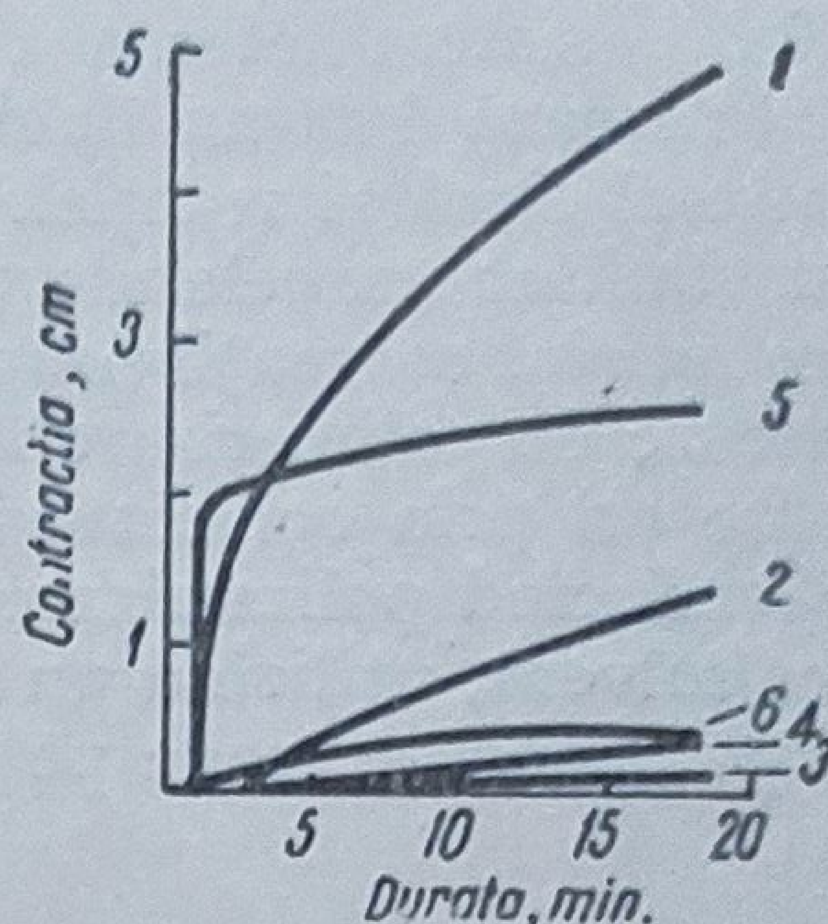


Fig. 92 Polimerizarea monomerilor iniţiată de radicali poli-(acrilonitrilici) ocluzionaţi: 1 — acrilat de metil; 2 — acrilat de etil; 3 — acrilat de n-propil; 4 — acrilat de n-butil; 5 — nitril acrilic; 6 — clorură de viniliden; concentraţia radicalilor ocluzionaţi, exprimaţi ca o fracţie din numărul iniţial de radicali PAN, fiind respectiv: 1—0,5; 2—1,0; 3—1,0; 4—1,0; 5—0,2; 6—0,6 [573]

Natura autocatalitică a reacţiei reiese din numărul crescut şi dimensiunile mai mari ale particulelor de polimer, ce se dezvoltă în timpul reacţiei, creind bariere de netrecut şi micşorînd valoarea constantei de întrerupere.

În cazul poli(acrilonitrilului) polimerizarea în masă se desfăşoară între 25 şi 60 °C, constatîndu-se reducerea gradului de ocluziune pe măsura umflării polimerului. La grade mici de umflare şi la temperaturi sub 60 °C, gradul de ocluziune este ridicat, iar constanta vitezei de propagare creşte în mare măsură. Peste 60 °C, ocluziunea scăzută determină o creştere rapidă a întreruperii. Prin utilizarea amestecurilor de monomer-solvent spre a produce modificarea gradului de ocluziune, s-a demonstrat că întreruperea cu $FeCl_3$ este mai puţin sensibilă la ocluziune decît la propagare, ea putînd învinge bariera creată de polimer mai uşor decît monomerul.

Cinetica se complică şi este dificil de prezentat cantitativ, atunci cînd constantele de viteză se consideră independente de conversie [450, 567, 574].

S-a stabilit, că reacţiile de transfer de lanţ prezintă importanţă mai ales pentru polimerizarea în masă a clorurii de vinil [564]. M. S. Mickley, A. S. Michalls şi A. L. Moorey, au modificat teoria ocluziunii, luînd în considerare şi aceste reacţii, realizînd polimerizarea clorurii de vinil în masă de monomer sau soluţie de ciclohexan şi urmărind comportarea cinetică a polimerului precipitat.

Dependenţa vitezei de reacţie, de conversie, a fost explicată prin mişcări de difuzie ale radicalilor, realizate în şi din stratul superficial al particulelor de polimer. S-a presupus că radicalii pătrund în particula de polimer prin transferul de lanţ către acesta şi se reîntorc în soluţie prin transferul către monomer. Creşterea şi întreruperea lanţului se realizează în soluţie. Viteza de polimerizare în masă a clorurii de vinil şi în ciclohexan a fost exprimată de autori prin relaţia [575]:

$$v = k[M][I]^{1/2} + f([P])[I]^{1/2} \qquad [2-467]$$

în care [M], [P] şi [I] sînt respectiv concentraţiile în monomer, polimer şi iniţiator. Primul termen al părţii drepte a ecuaţiei se referă la polimerizarea în sistem omogen, iar cel de al doilea în sistem heterogen. Este interesant de arătat că $f([P])$ este proporţional cu [P] la conversii mici sau cu $[P]^{2/3}$ la conversii mari.

Tot în sistem heterogen decurge şi polimerizarea prin precipitare. Aceasta se realizează într-un lichid-solvent pentru monomer şi precipitant pentru produsul final al reacţiei. Trăsăturile principale ale unui asemenea proces, sînt similare cu cele ale polimerizării heterogene în prezenţa monomerilor care nu sînt solvenţii propriilor polimeri. Diferiţi cercetători constată viteze crescute de polimerizare în prezenţa precipitanţilor, explicabile de cele mai multe ori prin ocluziunea de radicali [575—578].

Conducînd polimerizarea stirenului în metanol şi variind raportul monomer/solvent, utilizînd un iniţiator peroxidic, s-a putut demonstra că viteza de polimerizare scade pe măsură ce concentraţia monomerului creşte, pînă la o anumită limită cînd compusul macromolecular format se separă ca un precipitat gelatinos. Ulterior reducerea concentraţiei de monomer determină o creştere a vitezei, cauzată probabil de limitarea procesului de întrerupere bimoleculară. Creşterea vitezei se repercutează asupra ridicării gradului de polimerizare [577] (fig. 93).

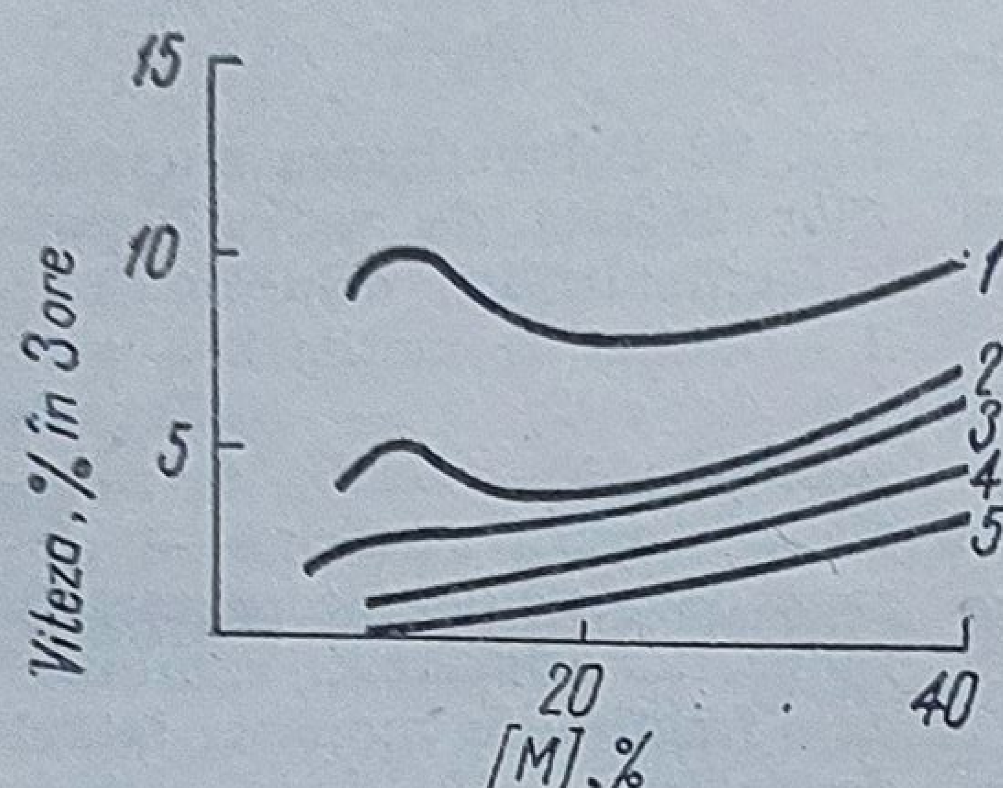


Fig. 93 Dependenţa vitezei de polimerizare a stirenului, la 60°C, de concentraţia monomerului, în soluţia de metanol. Concentraţia peroxidului de benzoil în %: 1—0,32; 2—0,16; 3—0,10; 4—0,08; 5—0,04 [577]

Rezultate similare au fost obţinute de A. Chapiro [578], realizînd polimerizarea stirenului în metanol iniţiată cu radiaţii γ. În acest caz apar unele complicaţii datorate susceptibilităţii diferite a monomerului şi metanolului de a suferi *fisiunea radiochimică*. Rezultate semnificative se reţin în figurile 94 şi 95. Se observă că pînă la 30% metanol reacţia se desfăşoară rapid pe măsura diluţiei, datorită vitezei crescînde a iniţierii, care rezultă din eficienţa sporită a reacţiei de obţinere a radicalilor sub influenţa radiaţiilor γ atît din metanol cît şi din stiren. Din această cauză are loc scăderea gradului de polimerizare.

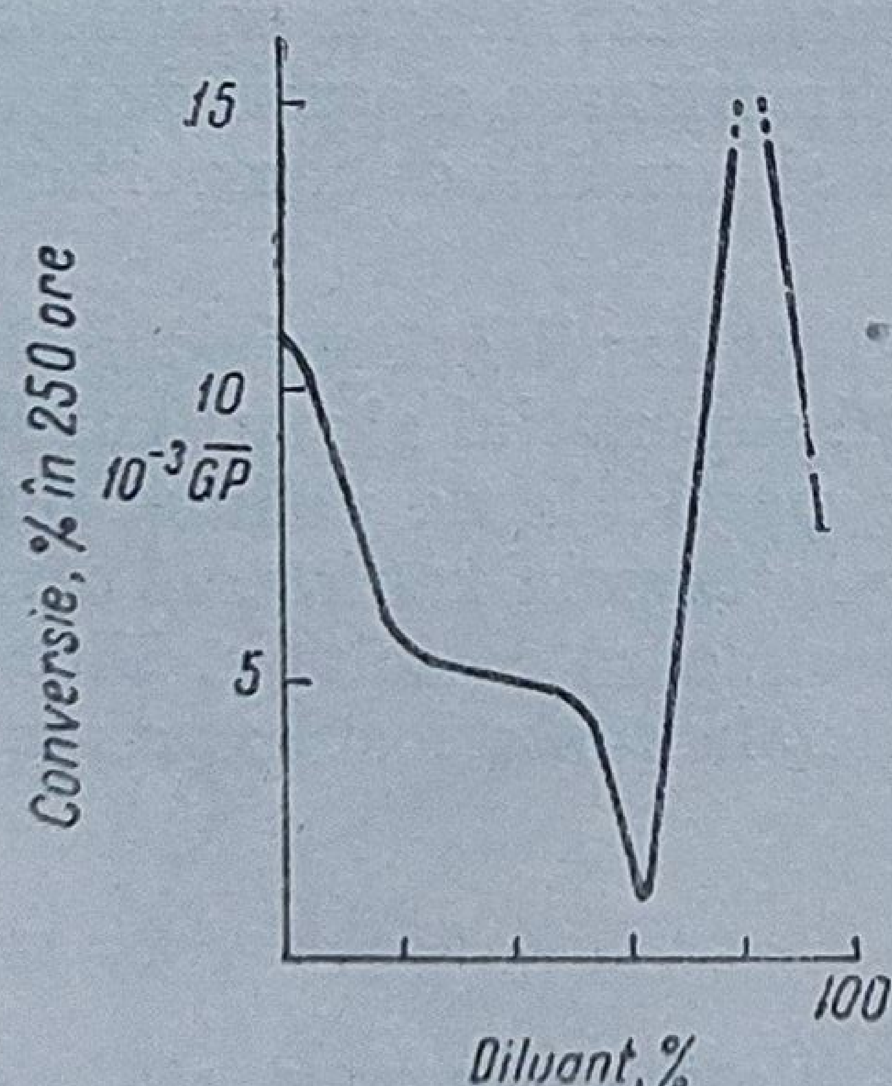


Fig. 94 Dependenţa gradului de polimerizare de concentraţia monomerului, la polimerizarea stirenului în metanol la —15°C, iniţiată cu radiaţii γ [578]

La concentraţii ale metanolului cuprinse între 20—70% viteza de polimerizare atinge mai întîi un maximum şi apoi scade, în timp ce gradul de polimerizare descreşte continuu. Un asemenea efect ar putea proveni din scăderea constantei de creştere, sau creşterea celei de întrerupere suprapusă cu accelerarea deja amintită a iniţierii. Nu există nici o dovadă experimentală care să ateste prima supoziţie, în timp ce a doua se confirmă prin faptul că în acest domeniu de concentraţii, polimerul se separă sub forma unui gel transparent, caracterizat printr-un număr mult mai mare de radicali decît dacă produsul ar rămîne omogen dispersat în soluţie.

La concentraţii depăşind 70% precipitat, atît viteza cît şi gradul de polimerizare cresc brusc cu diluţia; se observă o autoaccelerare a reacţiei, legată de scăderea vitezei de întrerupere, o creştere a exponentului intensităţii dozei de iradiere peste 0,5, ulterior instaurîndu-se un postefect prelungit. Toate aceste trăsături sînt bine explicate prin fenomenul de ocluziune.

Un efect înrudit apare la grefarea radiochimică a stirenului pe polietenă, în prezenţa metanolului [579]. Aşa cum se observă din figura 96, există un proces de accelerare care nu poate fi în întregime atribuit participării la iniţiere a radicalilor metanolului. Solventul este fără îndoială răspunzător de scăderea vitezei de întrerupere a grefării stirenului pe polietenă, datorită reducerii încolăcirii şi gradului de precipitare.

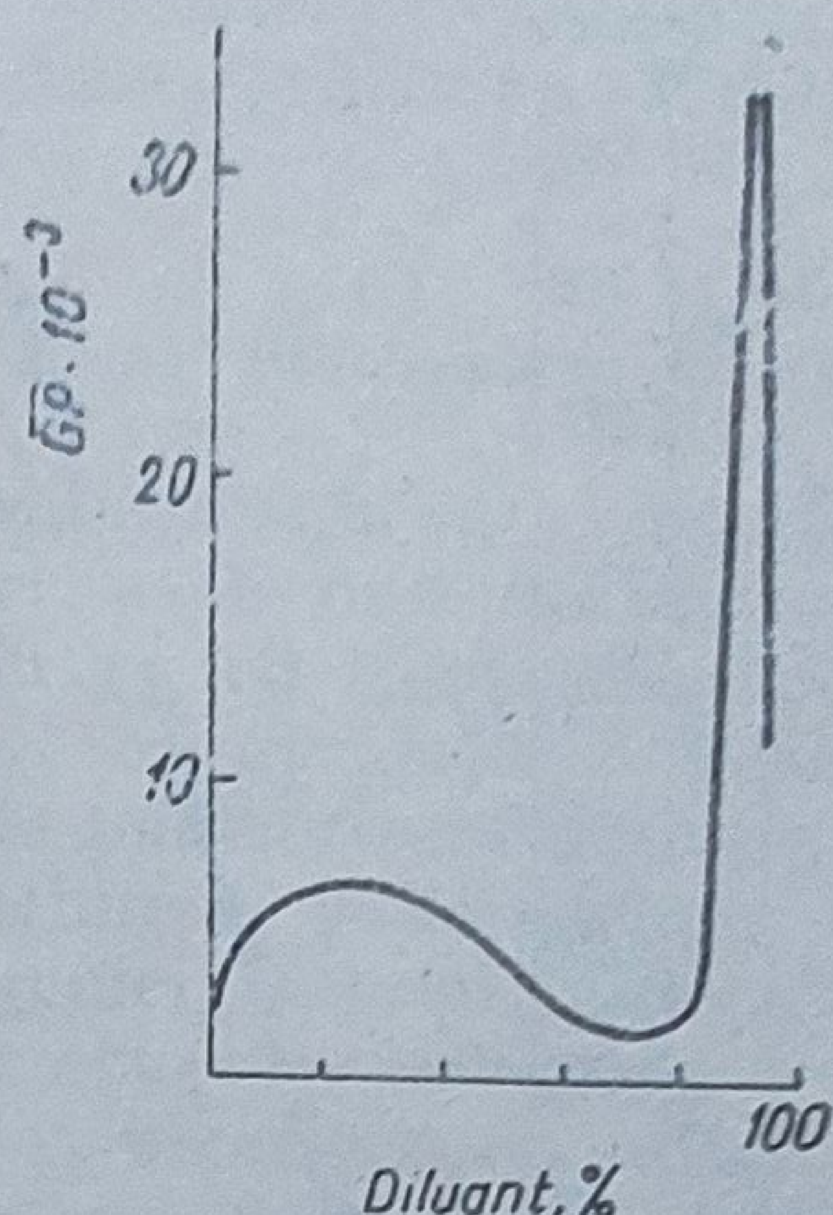


Fig. 95 Dependenţa vitezei de concentraţia monomerului la polimerizarea stirenului în metanol, la 15°, iniţiată prin radiaţii γ [578]

2.5.8.2. Polimerizarea în suspensie

Polimerizarea în suspensie, sau în perle, decurge în mediu apos, heterogen în care monomerul se dispersează sub formă de particule ale căror dimensiuni sînt cuprinse între 0,1 şi 3 mm.

Reacţia chimică are loc în acest caz în picăturile de monomer, care trebuie să fie din acest motiv solvent pentru iniţiator. Dispersia iniţială se menţine prin agitare eficientă şi prin stabilizatorul care împiedică agregarea particulelor suspensiei finale, modificînd corespunzător tensiunea superficială a sistemului. Adeziunea particulelor este de altfel cea mai probabilă în primele momente ale procesului, pînă la atingerea unor grade de conversie de ~25%. În stadiile finale picăturile se întăresc, transformându-se în perle sferice.

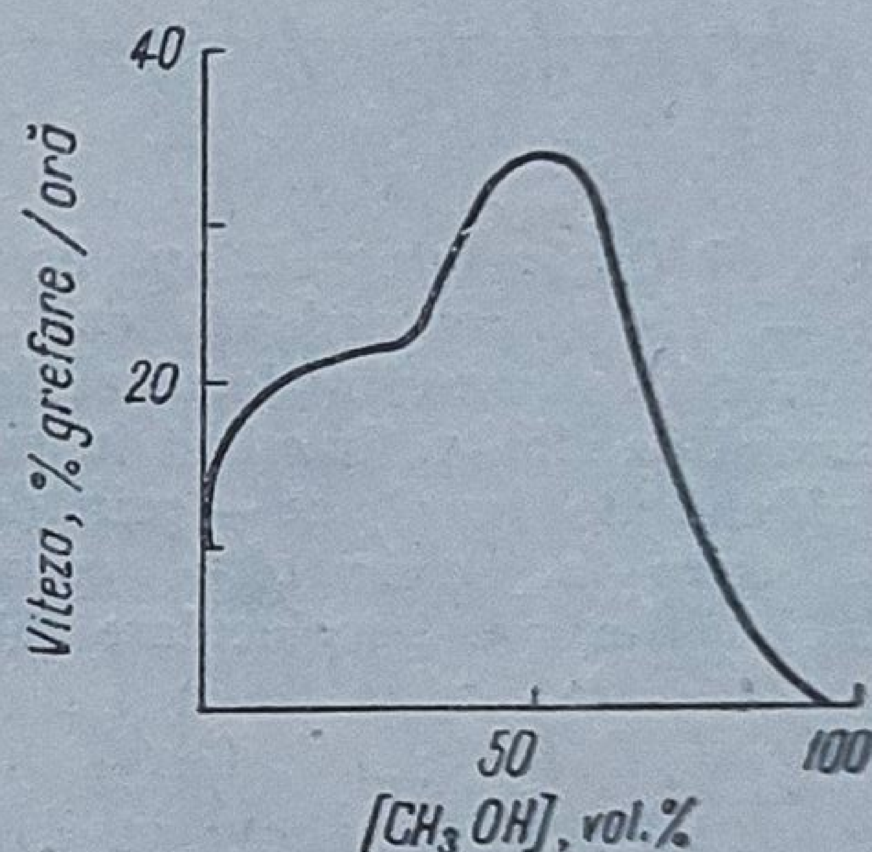


Fig. 96 Dependenţa vitezei de grefare a stirenului pe polietenă, funcţie de concentraţia monomerului, în soluţie de metanol [579]

Drept stabilizator se folosesc adesea substanţe macromoleculare de natura poli(acidului acrilic), poli(alcoolului vinilic), amidonului care nu iau parte la reacţie.

Mecanismul polimerizării în suspensie nu diferă de cel al polimerizării în masă, decît prin dimensiunile mici ale blocurilor, separate prin intermediul apei. Această particularitate este suficientă spre a elimina toate neajunsurile polimerizării în bloc. Prin divizarea în particule mici (perle) se reduce

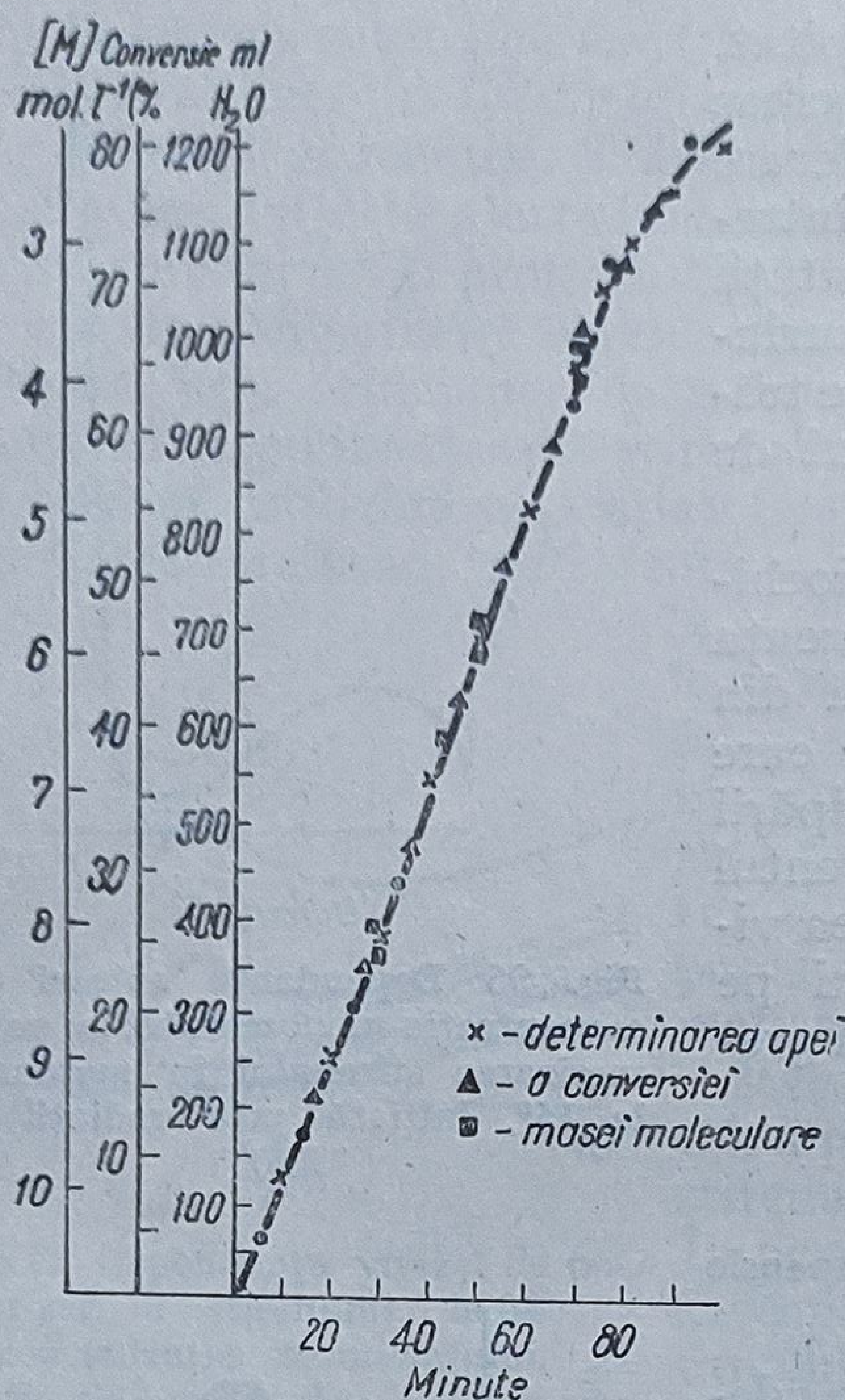


Fig. 97 Curba integrală apă de termostatare — timp, concordantă cu măsurătorile conversiei şi masei moleculare, în cazul acetatului de vinil polimerizat în prezenţa peroxidului de lauril: x — prin determinarea în timp a apei; ▲-a conversiei %; ■-a masei moleculare [580]

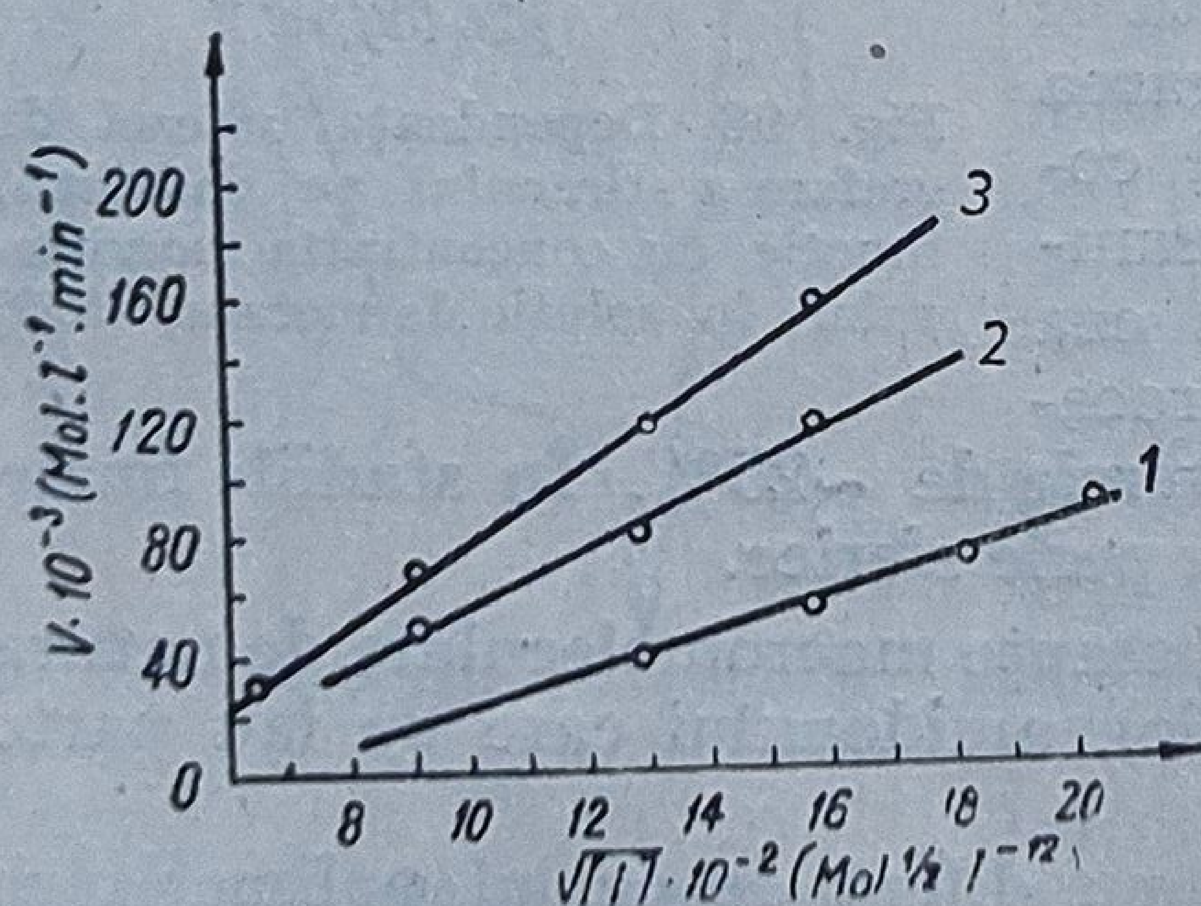


Fig. 98 Dependenţa vitezei de polimerizare de rădăcina pătrată a concentraţiei iniţiatorului: 1 — peroxid de benzoil; 2 — AIBN; 3 — peroxid de lauroil [580]

viteza reacţiei de întrerupere, asigurîndu-se o viteză globală şi un grad de polimerizare final, ridicat. Se evită supraîncălzirile, faza apoasă acţionînd ca un răcitor eficient, provocînd disiparea căldurii de reacţie şi realizînd un control mai eficient al polimerizării.

Prin polimerizarea în suspensie se obţine un compus macromolecular suficient de pur, caracterizat prin grade de polimerizare medii, mai mici decît cele realizate prin alte metode (ex. procedeul în emulsie). De asemenea gradul de transformare este mai redus. Deşi după polimerizarea în emulsie, polimerizarea în suspensie este procedeul cu cea mai largă aplicaţie industrială, literatura de specialitate oferă foarte puţine indicaţii cu privire la cinetica şi mecanismul acestui proces. Datele existente se referă la stadiul iniţial al polimerizării cînd concentraţia iniţiatorului şi monomerului poate fi considerată constantă.

I. A. Schneider şi H. Gunesh [580], au pus la punct o metodă permiţînd tratarea cinetică completă a polimerizării în suspensie, bazată pe evaluarea căldurii de reacţie ca funcţie de timp. Cunoscînd că raportul fazelor nu influenţează mecanismul [581—585], autorii antrenează căldura de reacţie cu cantităţi riguros măsurate de apă de termostatare, necesară pentru menţinerea izotermicităţii procesului. Reprezentînd grafic cantitatea de apă utilizată în acest scop, în tot timpul desfăşurării reacţiei, funcţie de timp, ei obţin o curbă integrală ce concordă bine cu datele furnizate de măsurarea variaţiei în timp a conversiei şi masei moleculare medii (fig. 97). Este astfel posibilă urmărirea polimerizării în perle pe întregul interval de timp

al desfăşurării procesului. Din figura 98, rezultă dependenţa vitezei de polimerizare de concentraţia iniţiatorului, verificîndu-se pentru stadiile incipiente ecuaţia : $v = k[I]^{1/2}$.

2.5.8.3. Polimerizarea în emulsie

Polimerizarea în emulsie reprezintă un *proces multifazic* în care monomerul se află fin dispersat într-un lichid diluant, de obicei apa, în prezenţa unui *agent de emulsionare* eficient. *Emulsionanţii* sînt substanţe cu însuşiri semicoloidale, de tipul săpunurilor sau altor agenţi activi de suprafaţă. Emulsia se menţine sub agitare continuă la temperatura de polimerizare dorită, inferioară temperaturii de fierbere a apei. Spre deosebire de polimerizarea efectuată în mediu omogen, utilizînd solvenţi organici, scumpi, inflamabili, incomplet recuperabili, cea în emulsie foloseşte apa care depăşeşte aceste inconveniente, îndeplinind rol de termoreglare şi prezentînd o capacitate calorică mai ridicată. În timpul reacţiei se formează un *hidrosol*, denumit curent *latex*, uşor agitabil.

Latexurile obţinute se folosesc sau ca atare, pentru filme, adezivi, impregnări, mase spumoase, etc., sau se supun coagulării în scopul separării polimerului. Această metodă este astăzi cea mai răspîndită în practica industrială, datorită unor multiple avantaje. Singurul inconvenient constă în impurificarea polimerului cu emulsionant, ceea ce în unele cazuri trebuie evitat.

Polimerizarea în emulsie prezintă o serie de particularităţi comparativ cu cea realizată în mediu omogen. S-a observat spre exemplu că polimerizarea monomerilor practic insolubili în apă (butadienă stiren, clorură de vinil, izopren), nu are loc dacă se folosesc emulsionanţi solizi sau substanţe tensioactive ce conţin doar 8—10 atomi de carbon în moleculă. Procesul, decurge relativ rapid însă, dacă se utilizează substanţe tensioactive care prezintă o grupă polară (de obicei ionogenă) şi un lanţ alchilic sau arilalchilic hidrofob conţinînd 14—20 atomi de carbon (mersolaţi, necal, etc.), ce se dispun în mediul de lucru sub formă de micele (Fig. 99). Acest fapt arată că asemenea substanţe îndeplinesc nu numai rolul de stabilizatori ai emulsiei ci participă la polimeri-

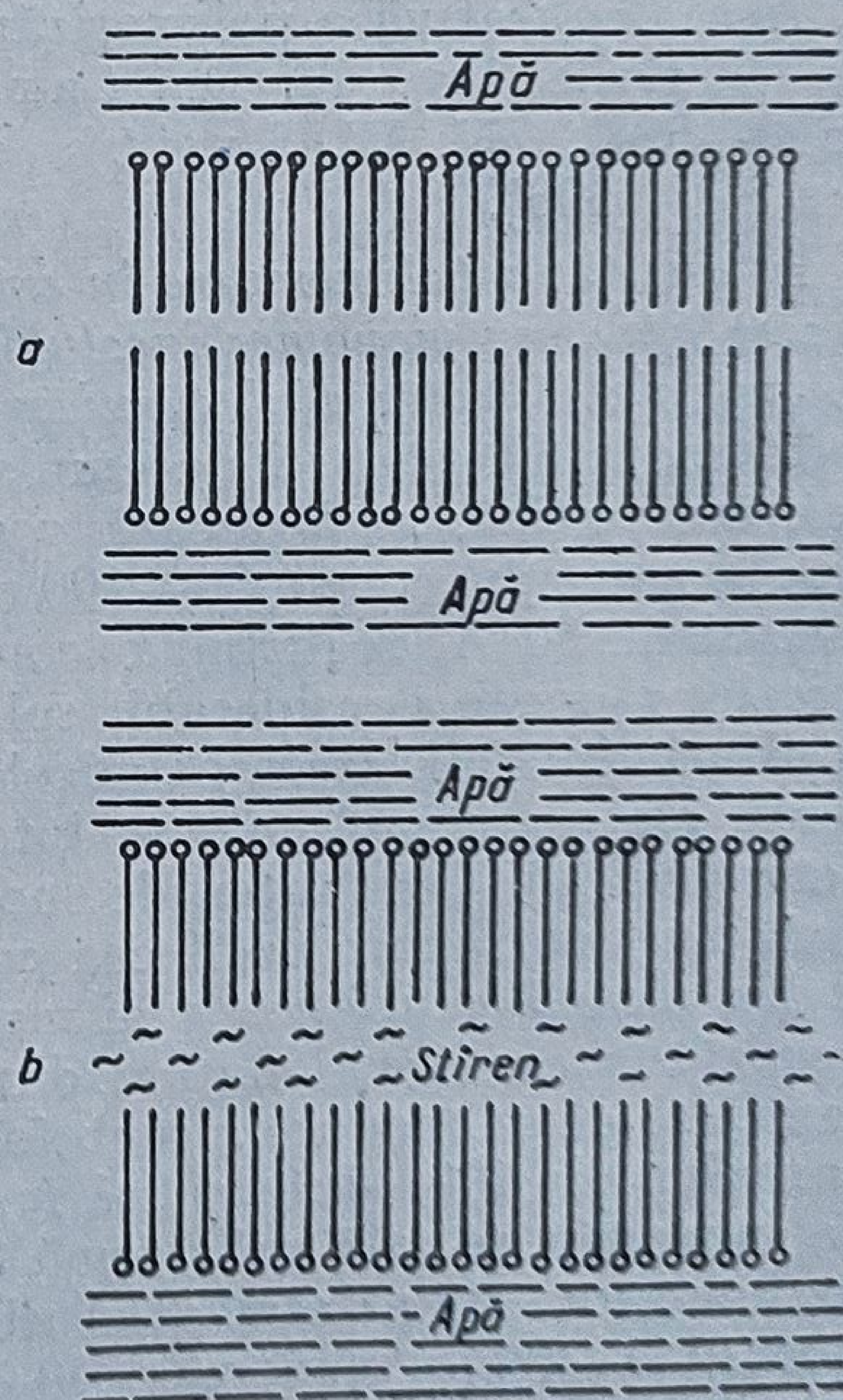


Fig. 99 Micele de săpun cu structură lamelară : a — soluţie apoasă ; b — emulsie apoasă de stiren [503]

zarea propriu-zisă. O asemenea comportare, este pusă în legătură cu caracterul lor semicoloidal.

S-a observat de asemenea că în timp ce dimensiunile picăturilor emulsiei iniţiale sînt 1—10μ, fiind uşor vizibile la microscop, particulele de polimer din latexul final au raza medie sub 0,1μ. Pe măsura desfăşurării procesului se produce deci o creştere a gradului de dispersie, de aproximativ 100 ori.

O altă caracteristică este aceea că la grade de conversie cuprinse între 20—60%, viteza de reacţie este independentă de gradul de transformare.

S. S. Medvedev, subliniază că polimerizarea în emulsie, pe lîngă importanţa sa chimico-tehnologică, mai suscită interes datorită unor particularităţi ce-o apropie de numeroase procese proprii organismelor vii — vegetale şi animale, implicînd participarea unor *detergenţi biologici* (lipide, lecitină, etc.). Aceste particularităţi sînt legate, de faptul, că polimerizarea în emulsie fiind un proces radicalic înlănţuit se desfăşoară în particule de dimensiuni mici ce cumulează proprietăţi specifice atît corpurilor solide cît şi lichide. În legătură cu aceasta se profilează o altă caracteristică a polimerizării în emulsie şi anume limita de separare estompată dintre faza polară (apa) şi cea nepolară (sau slab polară) ce favorizează desfăşurarea atît a reacţiilor radicalice cît şi ionice în procesul de polimerizare [586].

Teoria calitativă a polimerizării în emulsie unanim acceptată, se bazează pe lucrările lui W. D. Harkins [588, 589], A. I. Jurjenko [590—594], W. W. Smith şi R. H. Ewart [595] şi R. N. Haward [596].

În esenţă, *o polimerizare în emulsie, decurge într-un sistem format dintr-un mediu apos, un monomer insolubil în apă, un agent de emulsionare şi un iniţiator solubil în mediul furnizor de radicali.*

Introducînd agentul de emulsionare în apă, în exces, la o concentraţie sub cea critică, se formează *agregate micelare*, care în funcţie de natura emulsionantului conţin 50—100 molecule săpun (sau un alt detergent) cu diametrul de 50 Å, realizînd o concentraţie de 10^{18} micele/ml apă. Prezenţa micelelor creşte considerabil solubilitatea monomerului. Studii cu raze X şi difuzia luminii, arată că micelele se dezvoltă mult la adăugarea monomerului, ale cărui molecule se interpun printre lanţurile hidrocarbonate ale detergentului. Cantitatea de monomer, prezentă în mediul de reacţie este însă mult mai mare decît cea care poate fi preluată de micelele de săpun şi din această cauză cele mai multe dintre moleculele sale rămîn sub formă de picături, mult mai mari ca dimensiuni decît micelele ($\sim$10.000 Å). Pentru cantităţi de monomer curent folosite în polimerizările în emulsie, rezultă aproximativ 10^{11} picături/ml fază apoasă. Iniţial cea mai mare cantitate de monomer se află sub formă de picături macroscopice, iar concentraţia în detergent este maximă. Calculele arată că la concentraţii uzuale de emulsionant (1—2%) şi monomer, (40—60%) numărul micelelor de emulsionant/ml este de ordinul 10^{18}, iar cel al picăturilor este de 10^{8} ori mai mic. Totodată diametrul lor este de aproximativ 1000 ori mai mare. Rezultă că suprafaţa totală a micelelor este de aproximativ 100 de ori mai mare decît cea a picăturilor de monomer. Schematic procesul umflării micelelor de săpun datorită

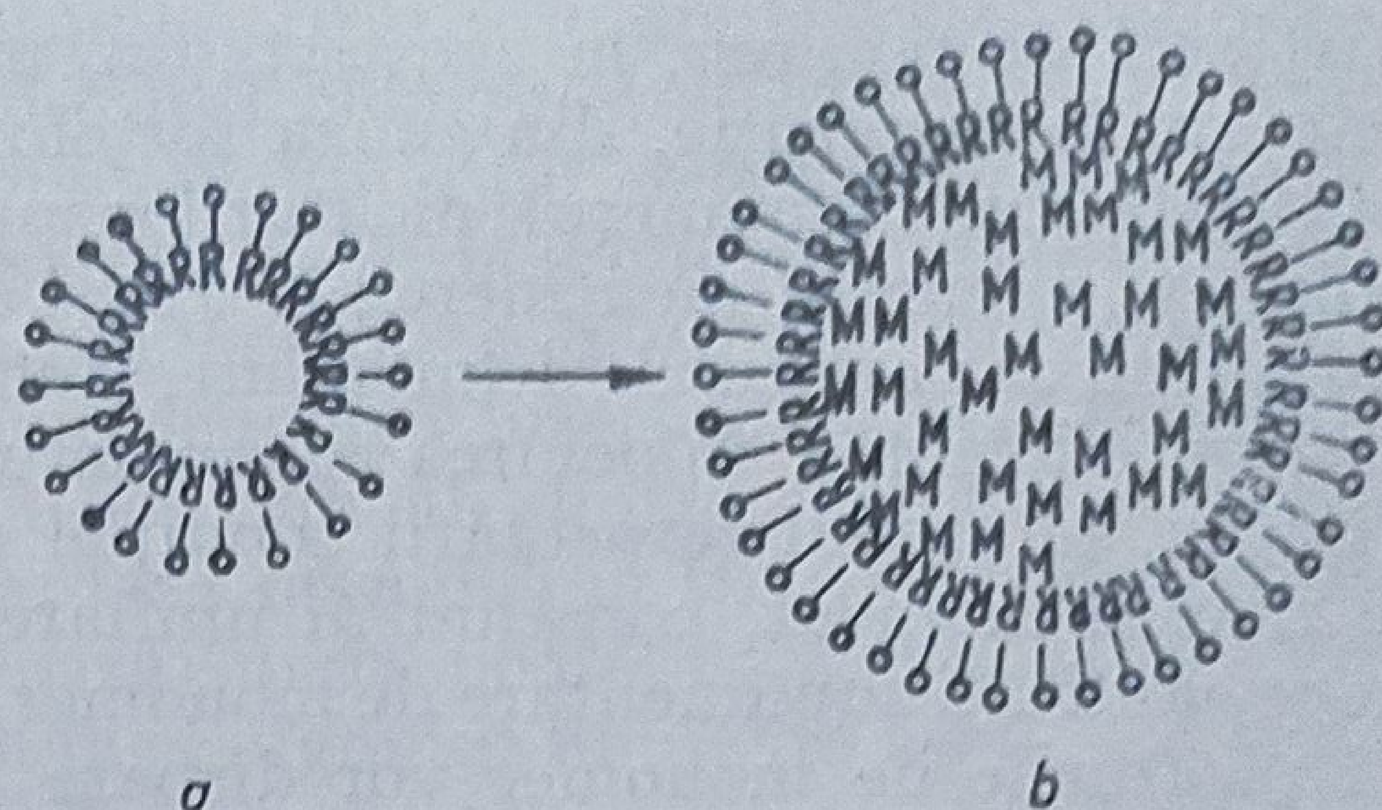


Fig. 100 Umflarea micelei detergentului cu monomer: a — micela inițială; b — micela umflată cu monomer [587]

pătrunderii monomerului rezultă din figura 100. Micelele fiind puternic umflate de faza apoasă vor permite difuzia liberă a inițiatorului dizolvat în ea. Introducerea acestuia (apă oxigenată, persulfat de potasiu) în emulsie, este urmată de descompunerea în radicali sau radical-ioni, proces intensificat ulterior datorită prezenței ionilor reducători sau oxidanți formați, care intensifică transferul de electroni, generînd noi radicali. În cazul folosirii persulfatului de amoniu, la 50 °C, în polimerizarea stirenului se formează 10^{13} radicali $\dot{S}O^-$/ml apă la concentrații curente ale inițiatorului. Radicalii formați reacționează imediat cu micile cantități de monomer dizolvate în faza apoasă, transformîndu-se în ion-radicali sulfat-organici. După efectuarea reacției promotorul radicalic conține drept parte componentă o moleculă organică și datorită echilibrului dinamic ce se instaurează între agentul de emulsionare micelar și cel dizolvat molecular, el poate fi încorporat în micelă. Conform teoriei lui W. D. Harkins [588, 589] și Smith-Ewart [595], în interiorul micelei partea organică a radicalului intrat întîlnește o concentrație mare a monomerului solubilizat care favorizează creșterea rapidă a lanțului.

Odată polimerizarea începută sistemul trece într-o stare de modificare continuă a echilibrului. Cantitățile de monomer dizolvate micelar, consumate prin polimerizare, sînt imediat înlocuite cu altele ce difuzează rapid din picăturile de monomer relativ mari, sau chiar din alte micele în care polimerizarea nu s-a declanșat. Micelele în care s-a inițiat polimerizarea poartă denumirea de micele active. Acestea se umflă treptat din cauza prezenței lanțurilor macromoleculare.

Spre exemplu, conducînd polimerizarea stirenului la 50 °C se constată că o micelă care a suferit atacul unui radical își mărește într-un minut volumul inițial de aproximativ 250 ori. Creșterea unei asemenea micele este însoțită de formarea unei noi interfețe polimer-apă, în care moleculele emulsionantului se absorb în faza apoasă. Ca rezultat, condiția de echilibru dintre agentul emulsionant dizolvat molecular și cel micelar se anulează, micelele se despart spre a restabili valoarea de echilibru a concentrației emulsionantului dizolvat molecular. În procesul de formare a fiecărei particule de polimer, dispar numeroase micele. Totuși numai o mică parte din micelele inițiale sînt transformate în polimer, astfel că latexul final conține aproximativ 10^{15} particule/ml apă. Procesul formării particulelor de polimer constă în absorbția continuă a agentului de emulsionare la suprafața celor formate în stadiile inițiale astfel, că final, după ce s-au realizat conversii de aproximativ 10—20% în mediul de reacție nu mai există micele și deci procesul formării a noi particule încetează. Polimerizarea într-o micelă sau într-o

particulă de polimer, în acest stadiu, nu epuizează cantitatea de monomer ce-o are la dispoziţie, din cauza forţelor osmotice care permit difuzia unor cantităţi din monomerul picăturilor prin faza apoasă spre particulele de polimer, asigurînd menţinerea în exces a cantităţii ce se consumă în reacţie. Admiţînd că particulele de monomer sînt suficient de mici (menţinute printr-o agitare eficientă), înlocuirea monomerului consumat prin reacţie, pe calea difuziei, în scopul respectării condiţiei echilibrului dinamic ce se manifestă în fiecare moment, constînd în umflarea particulelor de polimer pe seama unor cantităţi suplimentare de monomer, este încă suficient de rapidă rezultă că picăturile de monomer vor dispare din amestecul de reacţie înainte ca polimerizarea să fie completă. În aceste condiţii procesul de sinteză al polimerului este uşor atenuat, în final fiind posibile conversii mari. Distrugerea echilibrului procesului se repetă de un număr de ori, pînă cînd întreaga cantitate de monomer s-a consumat. Schematic un asemenea mecanism se redă în figura 101. Într-un sistem în care decurge polimerizarea în emulsie, o macromoleculă trebuie privită ca o unitate în continuă creştere, întrucît: 1) polimerul apare în stare încolăcită (în orice caz nu complet întinsă); 2) există într-o stare puternic umflată, caracterizată printr-o vîscozitate avansată; 3) echilibrul intern este reglat de existenţa săpunului, în sfîrşit 4) aprovizionarea cu monomer este încă mare, datorită procesului de difuzie.

Deşi există şi posibilitatea unei iniţieri termice, în polimerizarea în emulsie se foloseşte de cele mai multe ori o sursă de radicali liberi. Radiaţiile γ şi fotoliza compuşilor fotosensibili, sînt căi doar accidental utilizate. De cele mai multe ori radicalii se obţin pe cale chimică. Astfel persulfaţii, sînt buni iniţiatori conducînd la radicali-ioni organici prin descompunere, caracterul lor anionic prevenind difuzia în micele sau particule încărcate negativ, atunci cînd se folosesc agenţi de emulsionare anionici. Întrucît aceşti radicali-ioni sînt iniţiatori eficienţi ai polimerizării în emulsie, este posibil ca ei să declanşeze chiar polimerizarea monomerilor insolubili în apă.

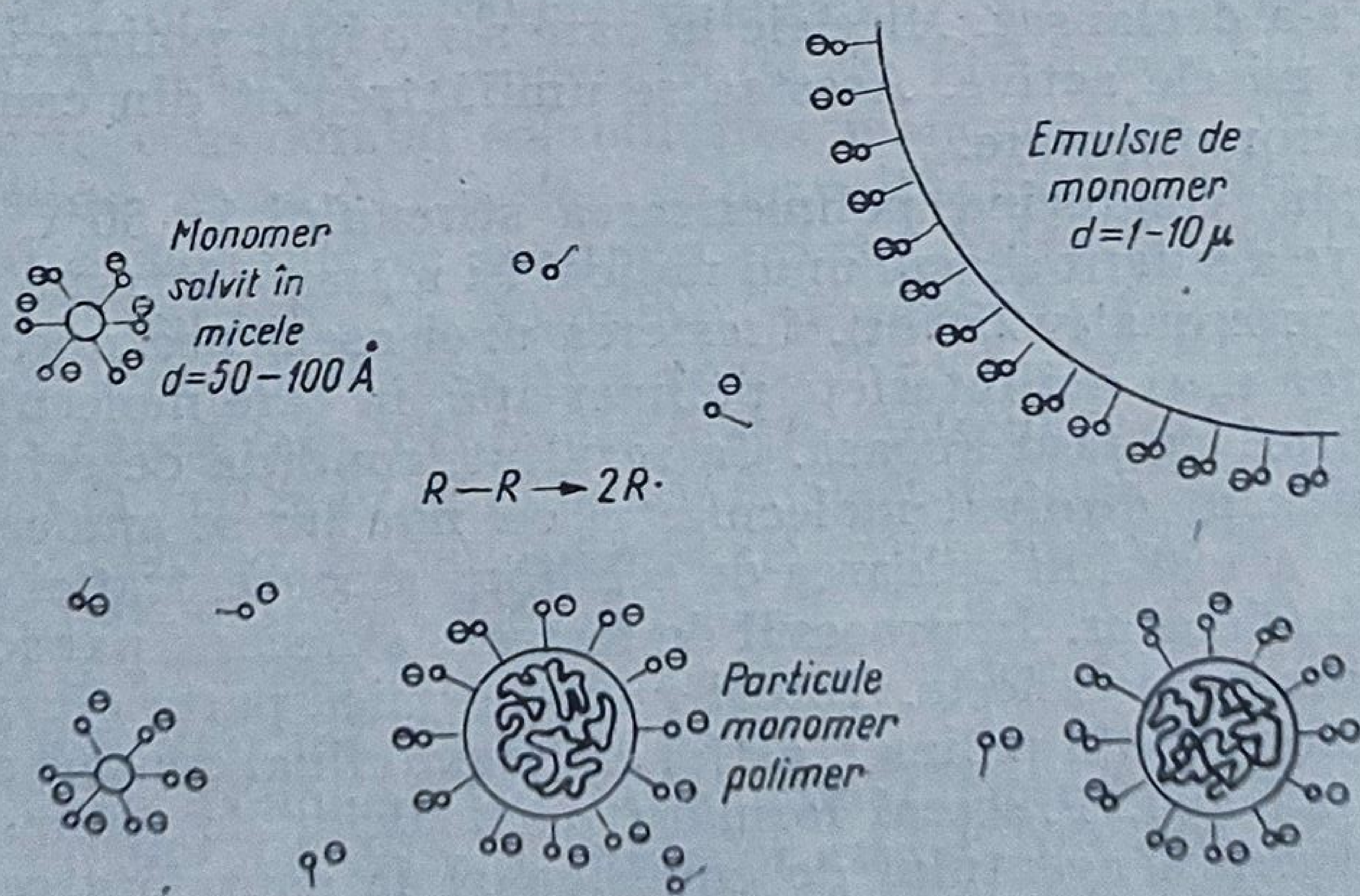
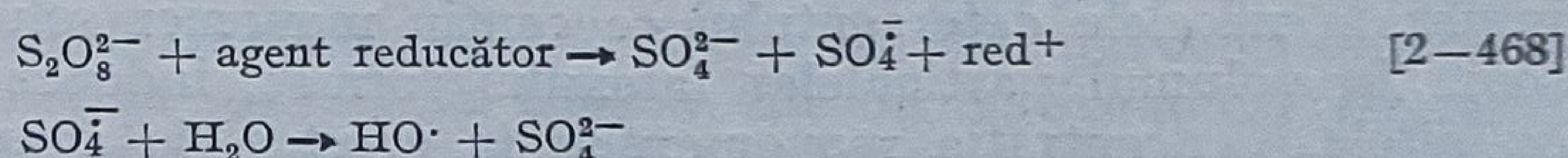


Fig. 101 Reprezentarea schematică a mecanismului de reacţie în primele stadii ale polimerizării în emulsie [587]

Alţi iniţiatori utilizaţi la realizarea polimerizării în emulsie sînt peroxizii a căror descompunere radicalică s-a dovedit chiar mai eficace în acest caz decît în sistem omogen. Dovada a fost făcută prin determinarea vitezei de descompunere a hidroperoxidului de cumen care la polimerizarea în emulsie este de cîteva ori mai mare decît la polimerizarea în soluţie a stirenului. Explicaţia rezultă din considerarea unui fenomen interfacial: prin descompunerea hidroperoxidului se formează doi radicali dintre care unul singur organic, de tip RO·. Acesta va trece în faza organică în timp ce fragmentul anorganic HO· va rămîne în cea apoasă, unde poate participa la reacţii ulterioare. Rezultă că radicalii intră în faza organică unul cîte unul, aşa cum se întîmplă în cazul iniţiatorilor solubili în apă.

Printr-un studiu comparativ al comportării iniţiatorilor în procesele de polimerizare în emulsie s-a constatat că cei redox necesită energiile cele mai mici de activare (10 Kcal/mol faţă de aproximativ 17 Kcal/mol cerute de ceilalţi iniţiatori) pentru formarea radicalilor liberi, la temperaturi relativ joase [599].

Utilizarea persulfaţilor în sisteme redox de iniţiere a polimerizării în emulsie se bazează pe reacţiile:



$$S_2O_8^{2-} + \text{agent reducător} \rightarrow SO_4^{2-} + SO_4^{\overline{\cdot}} + \text{red}^+ \quad [2-468]$$

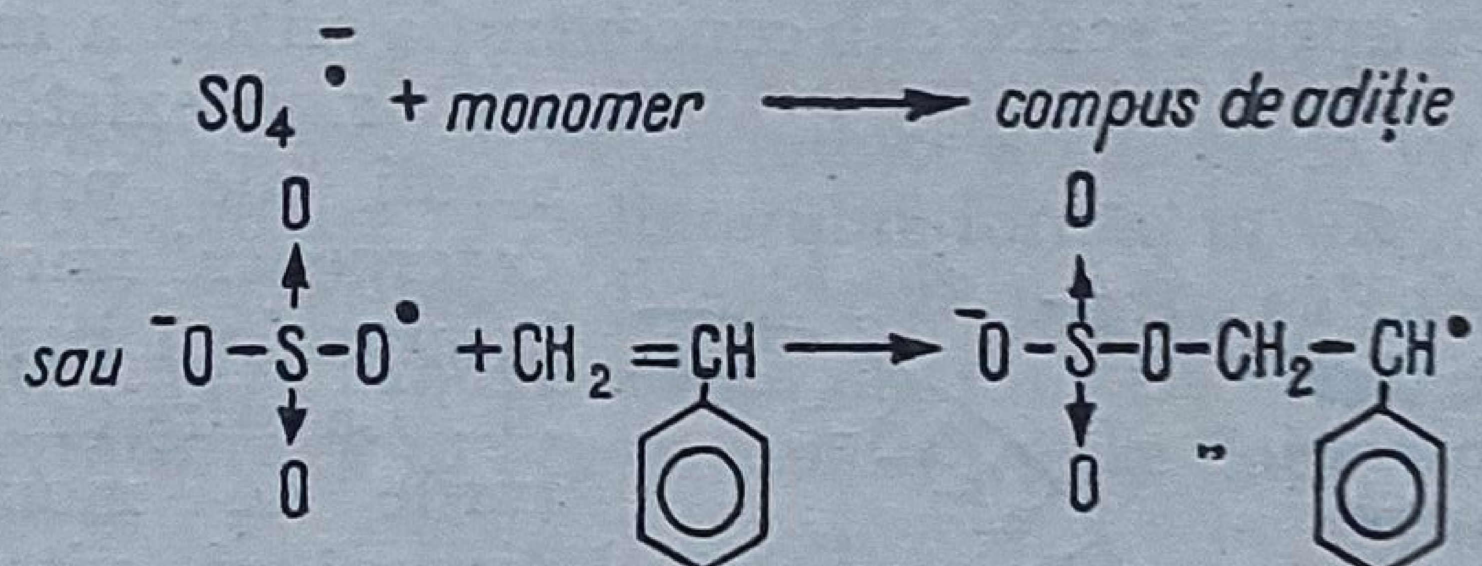
$$SO_4^{\overline{\cdot}} + H_2O \rightarrow HO\cdot + SO_4^{2-}$$

cînd agentul reducător este $S_2O_3^{2-}$:

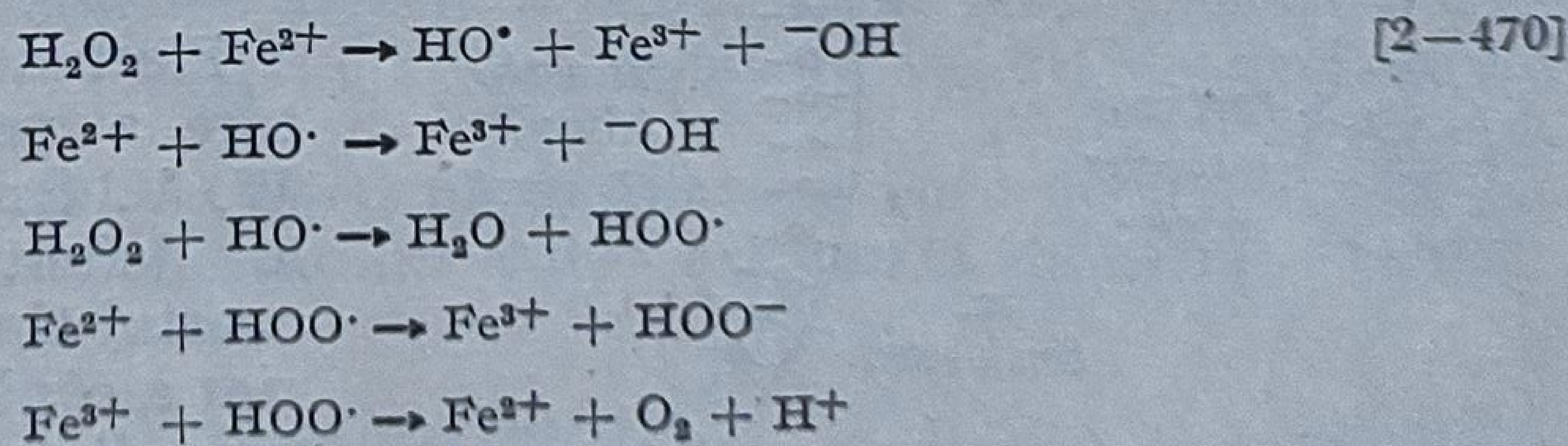


$$S_2O_8^{2-} + S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + SO_4^{\overline{\cdot}} + S_2O_3^{-} \quad [2-469]$$

Iniţierea:



În cazul sistemului apă oxigenată-ion feros reacţiile sînt:



$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow HO^{\cdot} + Fe^{3+} + {}^{-}OH \quad [2-470]$$

$$Fe^{2+} + HO\cdot \rightarrow Fe^{3+} + {}^{-}OH$$

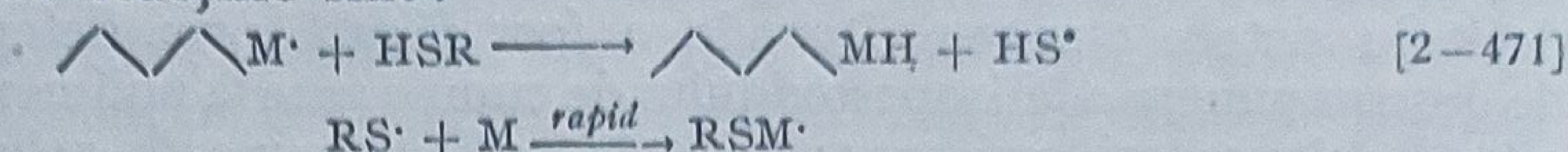
$$H_2O_2 + HO\cdot \rightarrow H_2O + HOO\cdot$$

$$Fe^{2+} + HOO\cdot \rightarrow Fe^{3+} + HOO^{-}$$

$$Fe^{3+} + HOO\cdot \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^{+}$$

De multe ori alături de cele patru componente principale ce alcătuiesc sistemul polimerizării în emulsie (faza apoasă, monomerul, iniţiatorul şi agentul de emulsionare) se introduce şi a cincea denumită adesea modificator. Modificatorul e de obicei un agent de transfer de lanţ, care se introduce

în scopul reglementării masei moleculare. El poate fi spre exemplu mercaptan şi în acest caz reacţiile sînt:



$$\sim M^{\cdot} + HSR \longrightarrow \sim MH + HS^{\cdot} \quad [2-471]$$

$$RS^{\cdot} + M \xrightarrow{rapid} RSM^{\cdot}$$

Faza a doua a acestei reacţii nu afectează viteza, fiind relativ rapidă. Structura modificatorului se alege în funcţie de tipul concret de polimerizare în emulsie.

Pe acelaşi principiu este posibilă iniţierea *polimerizării inverse în emulsie* [600]. În acest caz se foloseşte un monomer hidrofil, de obicei sub formă de soluţie apoasă, emulsionat într-o fază continuă uleioasă, iniţiatorul fiind solubil în ea. Compuşii macromoleculari astfel obţinuţi se prezintă ca reţele vîscoase, formate din particule de polimer hidrofil, umflat în apă, comprimate submicroscopic, dispuse coloidal în faza uleioasă continuă. Mărimea medie a acestor reţele este ceva mai mică de 0,05 μ. Mecanismul polimerizării inverse în emulsie, aşa cum rezultă din figura 102 este contrar celui normal, reprezentat în figura 100.

În concluzie se poate spune că în cazul polimerizării în emulsie, procesul iniţiat în micelele detergentului ce conţin monomer solubilizat, se desfăşoară în volumul particulelor latexului format, independente unele faţă de altele. Concentraţia monomerului în acestea, la conversii importante este practic constantă, ca urmare a difuziei moleculelor sale prin faza apoasă din picături, către particulele latexului. Mărimea particulelor emulsiei creşte pe măsura creşterii conversiei, dar de la o anumită valoare a acesteia (~20%) numărul lor nu se mai modifică. Noi micele nu se mai pot forma în sistem deoarece aria totală a suprafeţei particulelor creşte, iar concentraţia emulsionantului în faza apoasă scade sub concentraţia critică a micelelor. Acestea din urmă există doar în primele stadii ale procesului, ulterior detergentul micelar se absoarbe la suprafaţa particulelor latexului. La sfîrşitul procesului picăturile de monomer încep să dispară şi viteza polimerizării devine strict dependentă de concentraţia acestuia.

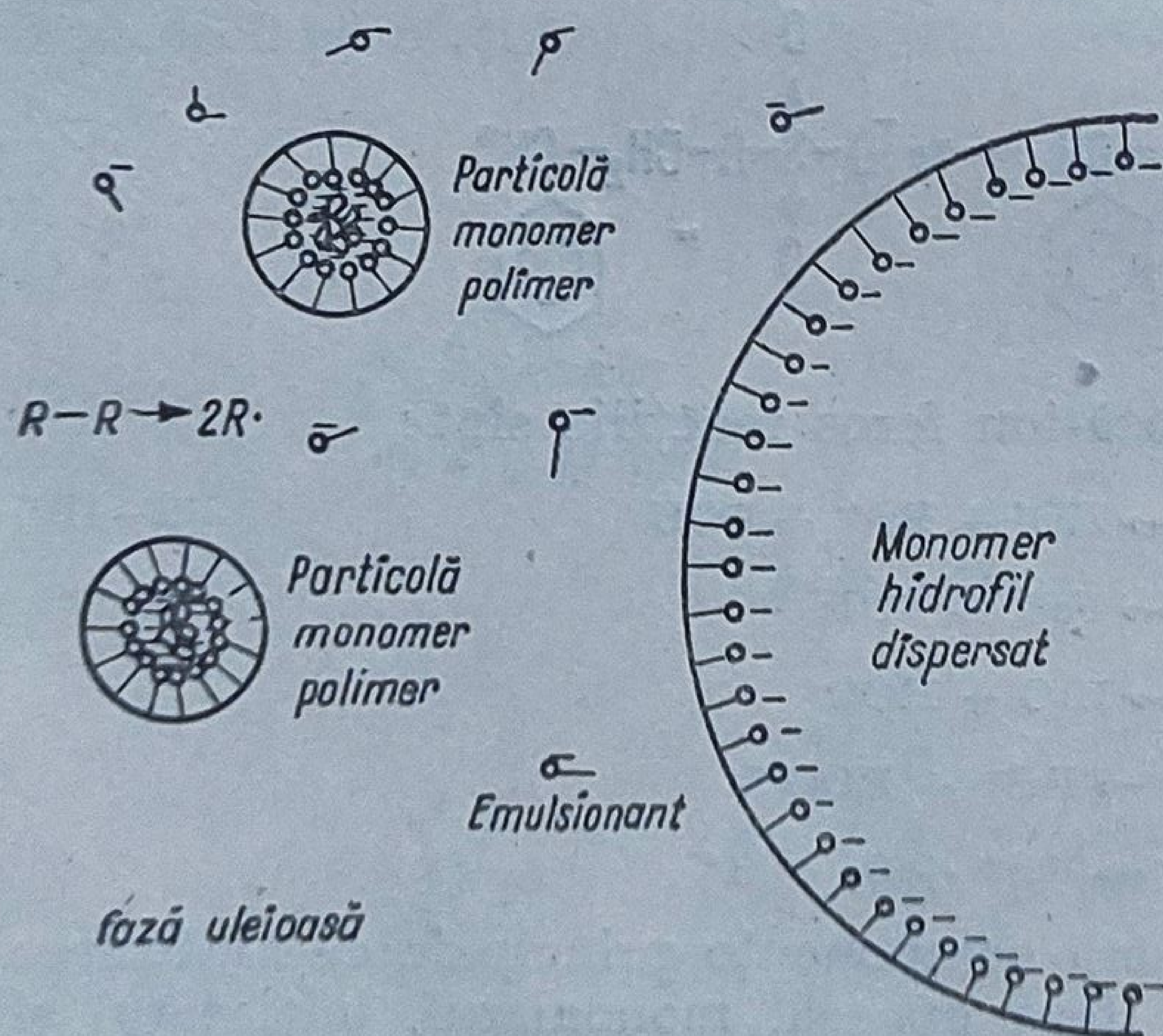


Fig. 102 Reprezentarea schematică a mecanismului polimerizării inverse în emulsie [599]

Plecînd de la această reprezentare a polimerizării în emulsie W. V. Smith şi R. H. Ewart au definit teoria cantitativă a acestui tip de proces, care ulterior a căpătat o largă răspîndire. Una dintre problemele esenţiale ale acestei teorii priveşte numărul de radicali liberi aflaţi într-o particulă oarecare a latexului. Acest număr n, este diferit pen-

tru diferite particule, dar apreciind că volumele acestora sînt mici, el nu poate fi prea mare.

În calculele lor Smith şi Ewart iau în considerare trei cazuri posibile, pentru desfăşurarea polimerizării în emulsie în particulele monomer-polimer:

Cazul 1: Viteza de intrare a radicalilor în particule este mică, iar cea de ieşire mare. Acesta e un caz puţin probabil căci macroradicalul nu va putea difuza din particulă cu o viteză mai mare decît a unui radical mic ce intră în ea.

Cazul 2: Viteza de ieşire sau întrerupere a macroradicalilor este mult mai mică decît cea de intrare. Deci, viteza procesului de polimerizare va fi descrisă de expresia proprie polimerizării în bloc:

$$v_2 = k_2[M][k_0fI/k_3]^{1/2} \qquad [2-472]$$

Cazul 3: Viteza de întrerupere este mult mai mare decît cea de intrare sau ieşire a macroradicalilor în şi din particulă. Aceasta corespunde probabilităţii ca în fiecare moment în particulă să existe maximum un radical ce poate suferi procesul de creştere, sau nici unul, deci numărul mediu de radicali $\bar{n}$ ce revin unei particule de latex este 1/2. Deci, dacă sistemul conţine N particule de latex, jumătate din ele va conţine cîte un macroradical, iar restul nu vor conţine de loc. Aceasta înseamnă că prin captarea unui radical din faza apoasă de către particulă, în ea vor apare lanţuri de polimer, iar intrarea unui al doilea radical conduce obligatoriu la întrerupere. Rezultă deci pentru viteza de polimerizare:

$$-\frac{dM}{dt} = k_2[M]\frac{N}{2} \qquad [2-473]$$

Mărirea concentraţiei iniţiatorului nu induce accelerarea vitezei de polimerizare, deşi masa moleculară a polimerului format în aceste condiţii, va fi afectată. Ecuaţia [2—473] poate fi utilizată pentru calculul masei moleculare, presupunînd că nu se produc reacţii de transfer. Viteza de descompunere a iniţiatorului, notată cu ρ în aceste condiţii, este dată de:

$$\rho = k_0[I]$$

unde [I] — concentraţia iniţiatorului, iar k_0 — constanta descompunerii; N/ρ — va exprima durata de creştere a lanţului, iar masa moleculară va fi $k_2(M/\rho)$. Orice creştere a lui [I] determină mărirea valorii ρ şi deci micşorarea masei moleculare.

O relaţie între numărul de particule formate şi concentraţia iniţială a agentului emulgator şi a iniţiatorului a fost exprimată de către Smith şi Ewart prin:

$$N = k([E]A_E)^{3/5}(\rho/\mu)^{2/5} \qquad [2-474]$$

unde: $[E]$ — concentraţia emulsionantului g/ml; A_E — aria ocupată de un gram de agent de emulsionare; ρ — viteza de formare a radicalului; μ — viteza de creştere a particulei. Unul dintre factorii ce complică utilizarea acestei ecuaţii este dependenţa vitezei de creştere de mărimea parti-

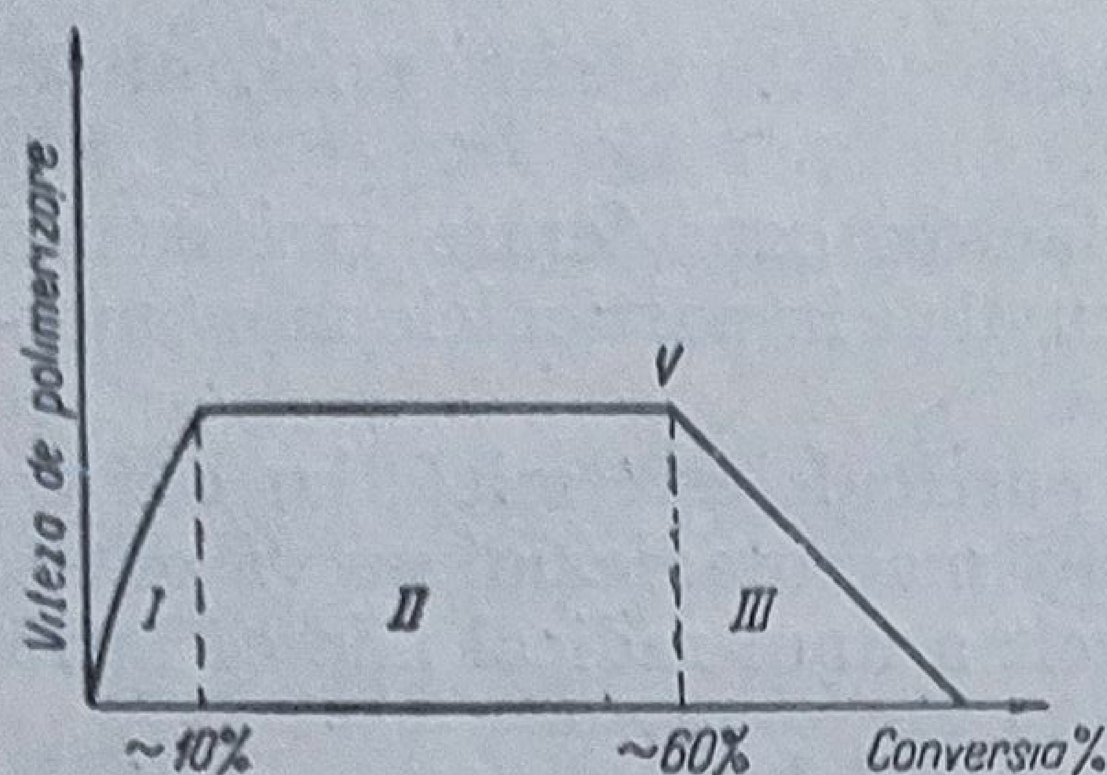


Fig. 103 Variaţia vitezei de polimerizare cu gradul de conversie, la polimerizarea în emulsie [601]

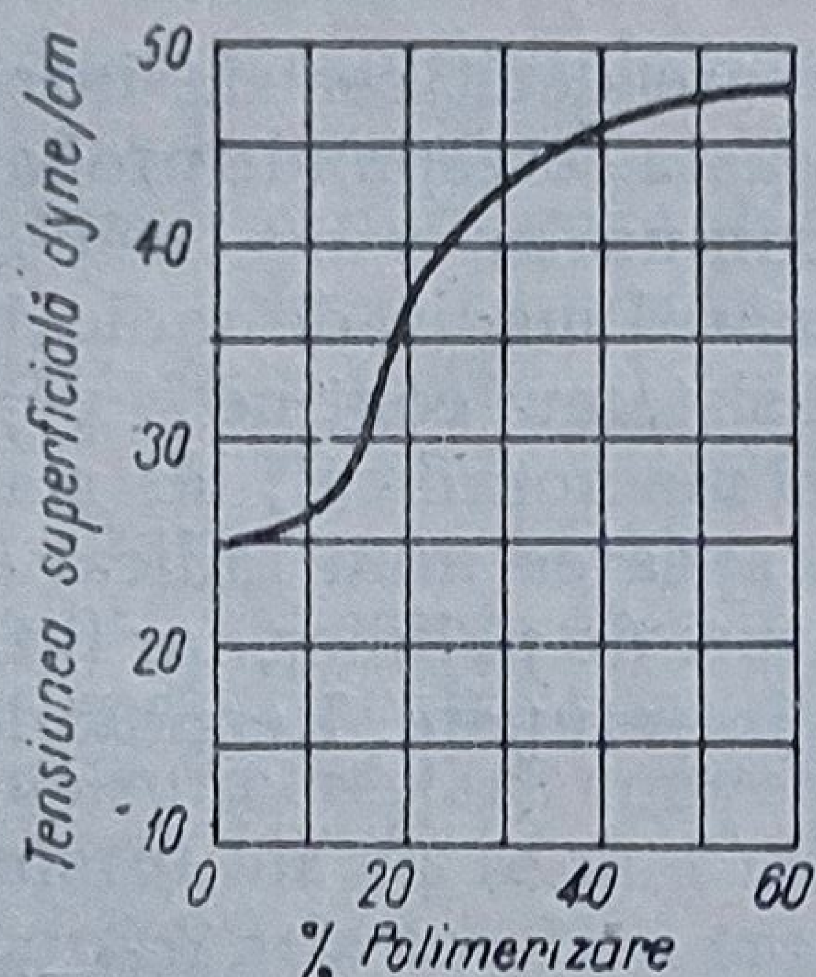


Fig. 104 Variaţia tensiunii superficiale cu gradul de conversie [601]

culelor [601]. În legătură cu determinarea valorii k, Smith şi Ewart apelează la o serie de presupuneri. Astfel una dintre ele a fost că radicalii nu vor intra în particulele latexului atît timp cît mai există micele, găsind astfel o valoare $k = 0,53$; o a doua că atît micelele cît şi particulele vor concura în privinţa radicalilor şi deci $k = 0,37$. Experimental s-a găsit pentru k valoarea 0,4.

H. Gerrens [600] a verificat cinetica propusă de Smith şi Ewart excluzînd riguros oxigenul din mediul de reacţie şi găsind trei domenii distincte pe curba reprezentînd relaţia conversie-viteză: primul, definit prin ecuaţia:

$$v_2 = k_2[\mathrm{M}][N/2] \quad [2-475]$$

care verifică datele lui W. V. Smith şi R. H. Ewart; al doilea, caracterizat printr-o ecuaţie ce conţine o altă constantă $k_1 = k_2\ (N/2)f$:

$$v_2 = k_1[\mathrm{M}]/f \quad [2-476]$$

Tranziţia dintre domeniile 1 şi 2 corespunde gradului de conversie la care picăturile de monomer dispar, viteza fiind în acest caz de ordinul întîi căci raportul monomer-polimer scade. În cel de al treilea domeniu, viteza creşte continuu întrucît, pe de o parte, particulele fiind deja mari durata între două intrări succesive ale radicalilor are o valoare cuprinsă între intrarea celui de al doilea radical şi începutul întreruperii, iar pe de altă parte viscozitatea mediului crescînd este favorizat efectul Trommsdorff, diminuînd viteza de întrerupere din cauza micşorării mobilităţii macroradicalilor în creştere. Cele trei domenii distinctive ce se manifestă în timpul polimerizării în emulsie rezultă din figura 103, iar modificarea tensiunii superficiale din figura 104.

Teoria lui W. V. Smith şi R. H. Ewart prezintă următoarele limitări:

1) Este aplicabilă numai în domeniul liniar al dependenţei viteză-conversie;

2) Valori extreme ale temperaturii, concentraţia iniţiatorului şi raportul monomer-apă modifică numărul şi mărimea particulelor;

3) Pentru monomerii a căror solubilitate în apă este mai mare decît a stirenului (monomer utilizat de Smith—Ewart ca model), teoria probabil nu este aplicabilă;

4) Polimerizarea este controlată de procesul de difuzie, fapt omis de autori;
5) Trebuie să se ia în considerare şi capacitatea de solvire a polimerului în monomer. Dacă acesta nu se dizolvă continuu va fi posibilă apariţia de noi particule;
6) Monomerii de tip alilic se întrerup succesiv prin reacţii de transfer de lanţ. În aceste condiţii, adăugarea unor cantităţi mai mari de iniţiator va determina o creştere a valorii v_2.

B. M. E. Van der Hoff redă creşterea particulelor prin ecuaţia:

$$\Delta v/\Delta t = kd^n \qquad [2-477]$$

în care d — diametrul particulei. Exponentul n scade, pe măsura ce particulele cresc ca dimensiuni. S-a constatat că particulele mici, cresc mai repede decît cele mari cînd $n < 3$; invers cînd $n > 3$ are loc creşterea mai rapidă a particulelor mari.

Ecuaţia iniţială exprimată de W. V. Smith şi R. H. Ewart pentru regimul staţionar, poate fi scrisă sub o altă formă, propusă de Van der Hoff. Particulele latexului conţinînd n radicali, se pot forma pe două căi: prin intrarea radicalului într-o particulă cu $n - 1$ radicali şi din particule conţinînd $n + 2$ radicali, datorită recombinării. În acest caz viteza formării a N_n particule de latex, conţinînd n radicali, va fi:

$$\Delta N_n/\mathrm{d}t = [v_1 \cdot N_A v]\, N_{n-1} + [k_{3(n+2)(n+1)}/N_A v]\, N + 2 \qquad [2-478]$$

iar vitezele de dispariţie determinate de trecerea lor în particule conţinînd $(n + 1)$ şi $(n - 2)$ radicali:

$$-\Delta N_n/\mathrm{d}t = [v_1 N_A v] N_n + [k_{3n(n-1)}/N_A v] N_n \qquad [2-479]$$

În stare staţionară:

$$[v_1 N_A v] N_{n-1} + [k_{3(n+2)(n+1)}/N_A v]\, N+2 = [v_1 N_A v + k_3\, n_{(n-1)}/N_A v]\, N_n \qquad [2-480]$$

unde: v_1 — viteza de iniţiere; k_3 — constanta vitezei de întrerupere; v — volumul unei particule de latex; N_A — numărul lui Avogadro.

Rezolvarea matematică a ecuaţiei [2—480] aparţine lui W. H. Stockmayer care obţine cu ajutorul funcţiilor Bessel de forma I [601]:

$$z \equiv \frac{\bar{n}}{a/4} = \frac{I_0(a)}{I_1(a)}\ ;\ a = 4(v_1/2k_3)^{1/2} N_A v \qquad [2-481]$$

unde $\bar{n}$ — numărul mediu de radicali dintr-o particulă; I_0 şi I_1 — funcţiile Bessel de ordinul 0 şi 1 în raport cu argumentul. Din aceste ecuaţii rezultă că determinarea concentraţiei în radicali, în regim staţionar, se poate face prin:

$$[\mathrm{R}\cdot]_s = \bar{n}N/N_A = z(v_1/2k_3)^{1/2} \qquad [2-482]$$

deci viteza de inițiere a polimerizării și gradul de polimerizare, vor fi:

$$v_2 = z(v_1 k_2^2 / 2k_3)^{1/2} [M] \qquad [2-483]$$

$$\overline{GP} = z(2k_2^2 / v_1 k_3)^{1/2} [M] \qquad [2-484]$$

unde z — coeficient fracționar.

Ecuațiile [2—482]—[2—484] se deosebesc de cele ce caracterizează polimerizarea în soluție prin factorul z, determinat de gradul de separare al sistemului de reacție într-un număr mare de particule discrete, independente unele de altele. Evident, dacă $z = 1$ o asemenea „particulă" va reprezenta întregul sistem de reacție, iar procesul va decurge după legile polimerizării radicalice obișnuite în soluție. În acest caz a este mai mare ca 10. Pe măsura scăderii parametrului a, z cresc, viteza de polimerizare și masa moleculară a polimerului de asemenea cresc. Cercetarea unor serii de funcțiuni Bessel a arătat [601] că micșorarea lui a pînă la valori sub 0,1 conduce la asemenea valori $\overline{n}$ (număr de radicali ce revine la o particulă a latexului) care practic nu se deosebesc de cele stabilite de Smith și Ewart ($n = 1/2$).

Teoria lui Smith și Ewart, dezvoltată de Haward, Stockmayer, Gerrens și Van der Hoff, prezintă un deosebit interes întrucît cu ajutorul ei s-au stabilit legile modificării numărului de radicali în particulele izolate ale latexului, mici ca dimensiuni în funcție de condițiile polimerizării. Concluziile sale nu sînt însă valabile pentru cercetarea proceselor reale de polimerizare în emulsie, ce decurg în prezența agenților de emulsionare ionici [604, 605].

S. S. Medvedev, consideră că datele teoriei lui Smith—Ewart sînt insuficiente pentru a cuprinde întreaga sferă de fenomene ce concură la efectuarea polimerizării în emulsie. El consideră că neajunsul principal al teoriei amintite, referitoare la polimerizarea în emulsie în prezența emulsionanților ionici este caracterul discret ce se conferă particulelor latexului.

S. S. Medvedev, emite următoarea teorie valabilă în aceste condiții [586, 602, 603]: chiar în stadiul inițial al polimerizării are loc formarea particulelor latexului care apar din micelele emulsionantului și monomerul dizolvat. Particulele de latex sînt termodinamic stabile ca de altfel și micelele. Procesele ce apar în ele, legate de formarea polimerilor, distrug stabilitatea sistemului, ceea ce corespunde în fapt unei comportări de grup molecular. Natura de grup se manifestă prin aceea că straturile de absorbție monomoleculară, constînd din molecule de emulsionant, depuse la suprafața particulelor latexului, sînt formate dintr-un număr mare (40—100) de micele primare. Ca urmare aceasta produce creșterea particulelor și limitarea numărului lor. Particulele latexului posedă din acest motiv stabilitate mai ridicată comparativ cu cea a micelelor dizolvate. Totuși straturile de absorbție de la suprafața particulelor de latex păstrează într-o anumită măsură capacitatea de schimb interfazic, astfel că procesele de polimerizare ce decurg în diferite particule sînt intercondiționate. Această presupunere este confirmată de date referitoare la modificarea numărului de particule, a suprafeței lor totale și a diametrului la diferite grade de conversie ale stirenului și metacrilatului

de metil (fig. 105, 106) [586]. Se observă că numărul de particule scade puternic pe măsura creşterii gradului de polimerizare, suprafaţa totală a particulelor rămîne constantă, iar diametrul lor mediu este proporţional cu gradul de conversie. S-au obţinut în acest sens rezultate privind polimerizarea metacrilatului de metil şi izoprenului.

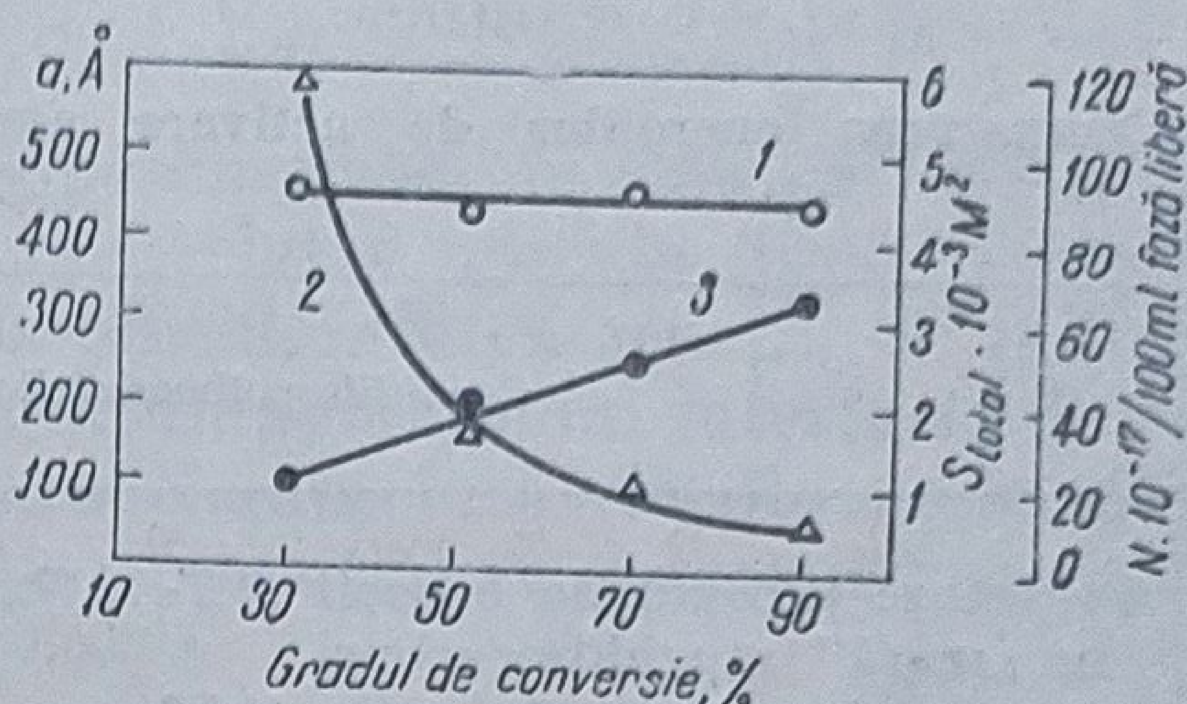


Fig. 105 Dependenţa diametrului $d(1)$ numărului de particule $N(2)$ şi suprafeţei totale S_{total} (3) de gradul de conversie al stirenului [586]

În afară de aceasta s-a arătat că în condiţiile independenţei numărului de particule ale latexului de gradul de conversie al monomerului, aşa cum admite teoria lui Smith—Ewart, suprafaţa totală a particulelor nu este în întregime acoperită cu detergent ceea ce ar favoriza lipirea lor. Faptele experimentale la care apelează S. S. Medvedev, impun renunţarea la principiul caracterului discret al particulelor latexului şi considerarea polimerizării în emulsie dintr-un alt punct de vedere.

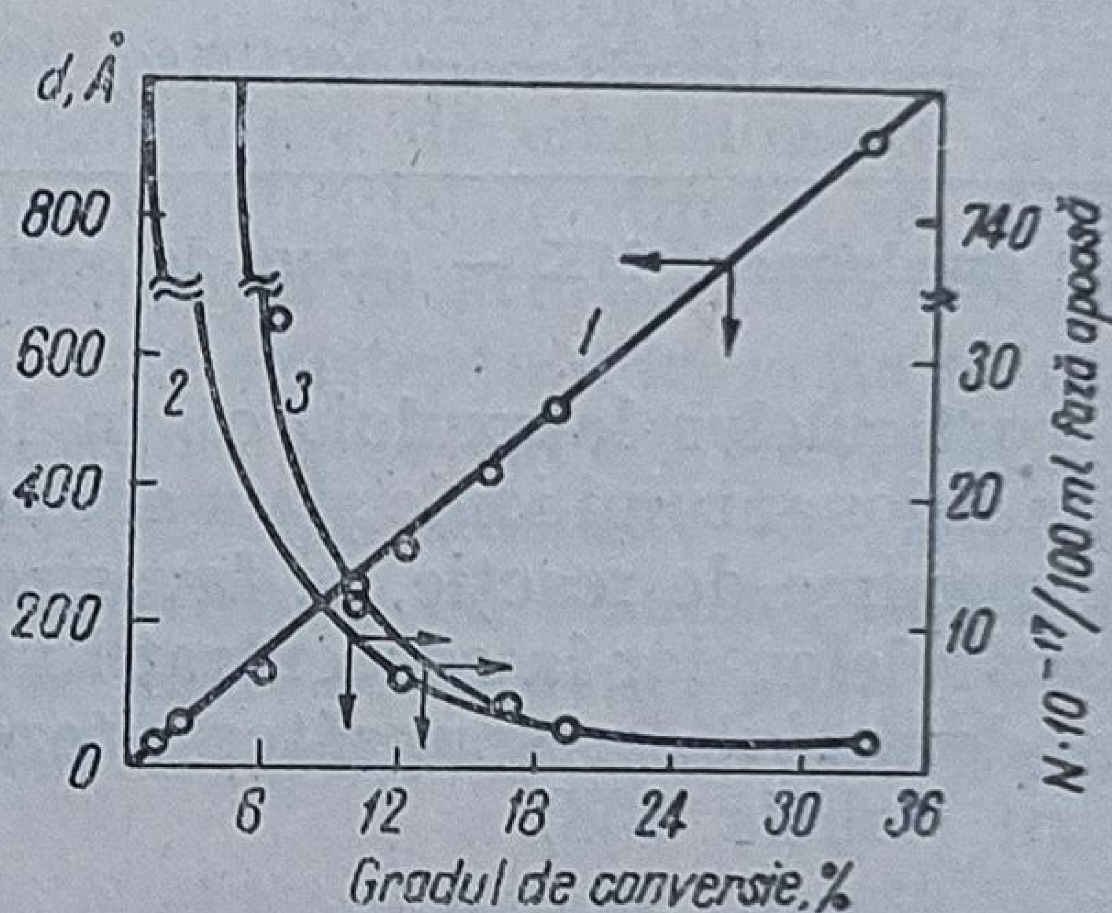


Fig. 106 Dependenţa diametrului $d(1)$ şi numărului particulelor latexului $N(2,3)$ de gradul de conversie al metacrilatului de metil, la diferite raporturi iniţiale monomer: soluţie emulsionant [586]

Un alt neajuns al teoriei lui Smith—Ewart, reliefat de S. S. Medvedev este că ea se întemeiază pe polimerizarea stirenului în prezenţa persulfatului de amoniu, iniţiator solubil în apă, cînd radicalii formaţi sînt imediat înglobaţi în micele. Există însă numeroase procese de polimerizare, utilizînd sisteme iniţiatoare, sau iniţiatori solubili în hidrocarburi. În acest caz radicalii nimeresc în particulele latexului împreună cu monomerul, unde are loc iniţierea.

Teoria Smith—Ewart ignorează dependenţa reacţiei de iniţiere de proprietăţile fizico-chimice ale suprafeţei particulelor latexului la care se referă scăderea barierei de activare, efectul de sare, dependenţa vitezei de iniţiere de natura emulsionantului şi *p*H-ul mediului. Existenţa încărcărilor la suprafaţa particulelor şi stratului de difuzie a contraionilor favorizează intensificarea formării radicalilor primari. Tabela 107, arată că energia totală de activare a polimerizării în emulsie ($E_{totală}$) a stirenului este cu 5—10 Kcal/mol mai mică decît la procesele conduse în masă sau soluţii, iar energia de iniţiere (E_{in}) cu 7—14 Kcal/mol.

Influenţa efectelor de încărcare a particulelor este semnalată de asemenea într-o lucrare recentă a lui J. W. Breitenbach şi colab. [604]. Ei arată, prin determinarea electroforetică a direcţiei de deplasare

Tabela 107

Compararea energiilor de activare ale polimerizării stirenului în masă şi emulsie [586] (Kcal/mol)

Condiţiile polimerizării	E_{total}	E_{in}
Iniţiator: peroxid de benzoil ($0{,}7 \cdot 10^{-2}$mol/l)		
în „masă" sau hidrocarburi	21	25
în emulsie: laurat de sodiu (4,7%)	11	—
emulsionant MK* (5%)	16	20
Iniţiator: hidroperoxid de butilizopropilbenzen ($4{,}2 \cdot 10^{-2}$mol/l)		
în „masă" sau hidrocarburi	17,7	26
în emulsie: emulsionant MK (5%)	14,7	19
Iniţiator: AIBN ($5 \cdot 10^{-2}$mol/l)		
în „masă" sau hidrocarburi	21	32
în emulsie: emulsionant MK (1%)	14	19

* Emulsionant MK — săruri de sodiu ale sulfoacizilor din seria grasă $C_{15}H_{31}SO_3Na$.

a particulelor latexului, că în latexuri în care concentraţia electrolitului (emulsionantului ionic şi un adaus electrolitic) este sub cea care asigură viteze maxime de reacţie, se favorizează încărcarea cu electricitate pozitivă a particulelor, iar la concentraţii mai mari decît aceasta, încărcarea negativă. În domeniul corespunzător vitezei maxime se produce o inversiune a încărcării (tabela 108).

Tabela 108

Polimerizarea în emulsie a stirenului, la 50 °C; raportul în greutate stiren : fază apoasă = 1 : 3; iniţiator AIBA—Cl (αα' clorură de azobisizobutiroamidiniu $4 \cdot 10^{-4}$mol/l; emulsionant cetil trimetilamoniu bromură $4 \cdot 10^{-2}$mol/l; electrolit adăugat KBr, concentraţii variabile [605]

KBr (mol/1)	Viteza iniţială (%·min^{-1})	KBr [mol/1]	Viteza iniţială [%·min^{-1}]
0	0,925	0,02	0,990**
0,002	0,930	0,04	0,925***
0,01	0,960	0,1	0,900
0,01*	0,960	0,2	0,900

* Electrolit străin $CaCl_2$
** Valoare medie între patru încercări concordante
*** Valoare medie între două încercări concordante

Cercetări special conduse, au demonstrat că în emulsie viteza descompuneri iniţiatorilor în radicali liberi este mai mare decît la polimerizarea în masă sau omogenă, dovedind că descompunerea se produce la suprafaţa particulelor latexului. În baza rezultatelor obţinute pe un interval larg de concentraţii a monomerilor, emulsionanţilor şi iniţiatorilor a fost posibilă o nouă

reprezentare a legităţilor şi particularităţilor topochimice ale polimerizării în emulsie [590—596; 607, 608].

Una dintre particularităţile cinetice ale polimerizării în emulsie este constanţa vitezei sale pînă la grade de conversie relativ ridicate (pînă la dispariţia moleculelor de monomer). Luînd în considerare că reacţia de iniţiere decurge la suprafaţa particulelor şi în condiţiile schimbului interfazic dintre particule, a apărut ideea că straturile absorbante formate din moleculele agentului de emulsionare, reprezintă factorul esenţial ce determină cinetica procesului.

Rolul straturilor absorbante depuse la suprafaţa particulelor nu se reduce numai la asigurarea stabilităţii şi la creşterea numărului de radicali primari, ci se manifestă şi în determinarea locului unde decurge polimerizarea. Dacă se admite că reacţiile dintre radicalii primari şi monomer decurg rapid, iar difuzia moleculelor mari lent, se poate considera că procesul de polimerizare se efectuează în întregime în apropierea suprafeţei de separare, într-o zonă îngustă formată din straturi monomoleculare de emulsionant. Lărgimea acestui domeniu este determinată de condiţiile de difuzie şi rămîne constantă în timpul procesului, pînă la dispariţia picăturilor de monomer.

O altă particularitate a acestor procese, este existenţa unei acţiuni interfazice dintre particulele individuale ale latexului. S. S. Medvedev, face în legătură cu aceasta presupunerea că, întreaga cantitate de detergent (săpun) este aceeaşi în sistem şi deci polimerizarea cu emulsionanţi ionici poate fi privită ca un proces omogen. Deci se poate admite un sistem obişnuit de reacţii de polimerizare radicalică, raportînd concentraţiile tuturor reactanţilor la unitatea de fază apoasă.

S-a stabilit, în cazul unui număr mare de monomeri (stiren, izopren, metacrilat de metil, clorură de viniliden, cloropren) în prezenţa numeroşilor emulsionanţi şi iniţiatori, că funcţie de condiţiile de lucru, viteza de polimerizare $\Delta q/\mathrm{d}t$ (q — cantitatea de polimer raportată la unitatea de fază apoasă) poate rezulta din relaţii ca cele reprezentate în figura 107. Se consideră că dreapta 1 (Fig. 107) caracterizează procesele ce decurg în prezenţa iniţiatorilor puţin solubili, ce intră în particule împreună cu monomerul. Deci:

$$\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t} = k_1(\mathrm{I})^{1/2}[\mathrm{E}](\mathrm{M}) \qquad [2-485]$$

unde: (I) concentraţia iniţiatorului în zona straturilor limită; [E] concentraţia emulsionantului în faza apoasă (concentraţia reactanţilor în volumul propriu-zis al particulelor este redată prin paranteze rotunde, cea în fază apoasă prin paranteze drepte).

Gradul mediu de polimerizare se exprimă prin:

$$\overline{GP} = k_1(\mathrm{M})/(\mathrm{I})^{1/2} \qquad [2-486]$$

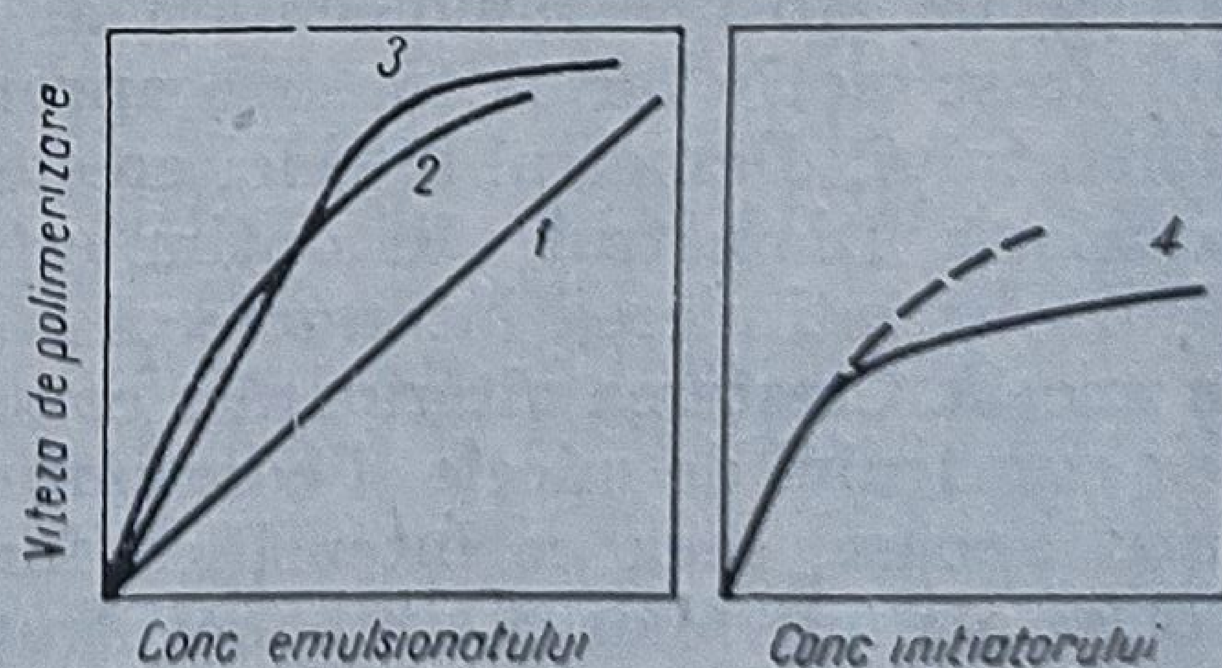


Fig. 107 Dependenţa vitezei totale a polimerizării în emulsie de concentraţia emulsionantului şi iniţiatorului [586]

La concentraţii mari ale emulsionantului (curba 3, Fig. 107) viteza devine independentă de concentraţia acestuia, datorită formării la suprafaţa particulelor de latex, a straturilor polimoleculare de detergent. În domeniul dependenţei liniare a vitezei de [E] se produce acoperirea incompletă a suprafeţei particulelor cu stratul monomolecular format din moleculele emulsionantului.

Viteza proceselor, în condiţiile formării radicalilor primari în fază apoasă este exprimată prin curba 2, figura 107. Viteza captării radicalilor în zona de graniţă a particulelor latexului, depinde de cantitatea de agent de emulsionare, prezentă în sistem. De aceea:

$$\frac{\Delta q}{dt} = k_2[I]^{1/2}[E]^{1/2}(M) \qquad [2-487]$$

unde [I] şi [E] concentraţia iniţiatorului şi emulsionantului în fază apoasă,

$$\overline{GP} = k_2' \frac{[E]^{1/2}(M)}{[I]^{1/2}} \qquad [2-488]$$

Se observă că în totate cazurile, concentraţia iniţiatorului apare la puterea 1/2, ceea ce este caracteristic numai concentraţiilor relativ mici (curba 4). Prin creşterea concentraţiei iniţiale a iniţiatorului, alături de întreruperea macroradicalilor în creştere, are loc şi terminarea prin radicali primari. La concentraţii mari ale iniţiatorului, ultima reacţie devine preponderentă şi viteza de polimerizare nu depinde de concentraţia acestuia.

L. G. Melkonean şi alţii [608], pornind de la teoria lui S. S. Medvedev, studiind forma micelelor obţinute în medii emulsionate, dezvoltă noi reprezentări privind particularităţile topochimice ale acestui tip de polimerizare. Autorii remarcă, în urma unei analize critice a datelor existente, referitoare la forma, dimensiunile şi mecanismul formării micelelor, o multitudine de reprezentări în virtutea cărora particulele detergentului, prezent la polimerizarea în emulsie, pot fi sferice, lamelare, sub formă de bastonaşe, sau ca două monede lipite între ele, cu structură ordonată sau dezordonată.

După părerea autorilor [608], cauza obţinerii micelelor de forme şi dimensiuni diferite este neechivalenţa constituirii lor. La concentraţii critice procesul de formare al micelelor de emulsionant conduce la obţinerea unor lamele de grosime bimoleculară al căror diametru este egal cu înălţimea; din acest motiv forma lor este aproape sferică. Crescînd concentraţia emulsionantului, diametrul micelei creşte în oarecare măsură şi ea capătă formă lamelară. Diametrul său optim este determinat de echilibrul forţelor de difuzie şi întinderea intermoleculară a moleculelor bifilare de emulsionant în micelă. Creşterea ulterioară a concentraţiei de detergent, conduce la mărirea numărului de micele şi corespunzător la micşorarea volumului „liber" al fazei apoase, ceea ce intensifică forţele de interacţiune dintre suprafeţele polare ale micelelor. La o concentraţie determinată a micelelor, începe procesul de structurare. Rezultă că elementul de bază al micelei este un cilindru turtit de grosime bimoleculară format în limitele concentraţiei critice şi a unei concentraţii ce-o depăşeşte mult ca valoare pe aceasta. La concen-

trații depășind mult valoarea critică, sistemul se saturează cu micele, urmînd procesul de structurare în direcții perpendiculare pe planul micelelor lamelare sub acțiunea unor *presiuni negative de despicare*, exercitate între dipoli identic încărcați. Astfel, funcție de concentrația detergentului și condițiile formării lor, micelele pot lua forme și dimensiuni diferite.

Legitățile reglării proprietăților latexurilor și polimerilor emulsionați sînt determinate de o serie de particularități ale micelelor și straturilor de emulsionanți.

Sistemele emulsionate, diferă de celelalte sisteme heterogene, prin aceea că limita de separare dintre faze (micelă-apă, picătură monomer-apă, particula monomer—polimer—apă), reprezintă nu o suprafață obișnuită de separare, ci un strat de emulsionant cu structură apropiată de a unui cristal lichid, bidimensional, dar mai puternic orientat. Stratul monomolecular, de grosime determinată, constă din *fragmente hidrofile, hidratate* și *hidrofobe* ce pot acționa atît individual, cît și simultan. Solubilizarea substanțelor poartă un caracter selectiv ; întotdeauna există o limită de separare, deci o diferență față de dizolvarea obișnuită a substanțelor. Moleculele dizolvate sînt polarizate și orientate dirijat, atît în raport cu molecula emulsionantului ca și unele față de altele. Din acest motiv, în micele și în straturile emulsionantului, moleculele dizolvate efectuează doar deplasări limitate în cadrul aceluiași strat, sau se pot infiltra în volumul particulei polimer — monomer. Efectul de polimerizare — orientare a stratului de emulsionant crește reactivitatea substanței dizolvate și creează condiții pentru efectuarea unor reacții colective.

Se cunoaște că în micelele și straturile emulsionanților ionogeni, raportul dintre numărul moleculelor de monomer solubilizate și cel al moleculelor emulsionantului, variază în limitele 0,4—4. Pe măsura creșterii lanțului hidrocarbonat al detergentului acest raport crește. În baza acestor date unii autori [608] presupun că moleculele masei dizolvate nu se dispun numai în centrul micelei între capetele hidrocarbonate ale moleculelor detergentului, sau între suprafața particulei polimer—monomer și capetele hidrocarbonate, ci și între catenele alchilice, sau arilalchilice ale agentului detersiv.

Utilizînd teoria grafurilor se ajunge la concluzia că terminațiile polare ale emulsionantului se dispun la suprafața micelelor sau particulelor polimer —monomer, în celulele elementare formate din 4,5 sau 7 molecule (Fig. 108). Cea mai probabilă se consideră dispunerea cu participarea a 4 molecule, ce generează o structură hexagonală, sub forma unui fagure (fig. 108 —2). În vîrfurile hexagoanelor, paralel unele în raport cu altele, se dispun moleculele detergentului, formînd un sistem de microcapilare comunicante. Acceptînd o asemenea structură este evident că determinarea capacității de dizolvare a sistemelor în emulsie este în funcție de dimensiunea microcapilarelor, de numărul lor, participant la alcătuirea unei micele, sau unui strat de emulsionant, la suprafața unei particule polimer-monomer independente. Alți factori importanți sînt temperatura, dimensiunea moleculelor solubilizatului, afinitatea acestora față de microcapilar și caracterul dispunerii lor.

În sistemele emulsionante, procesele de polimerizare, decurg simultan

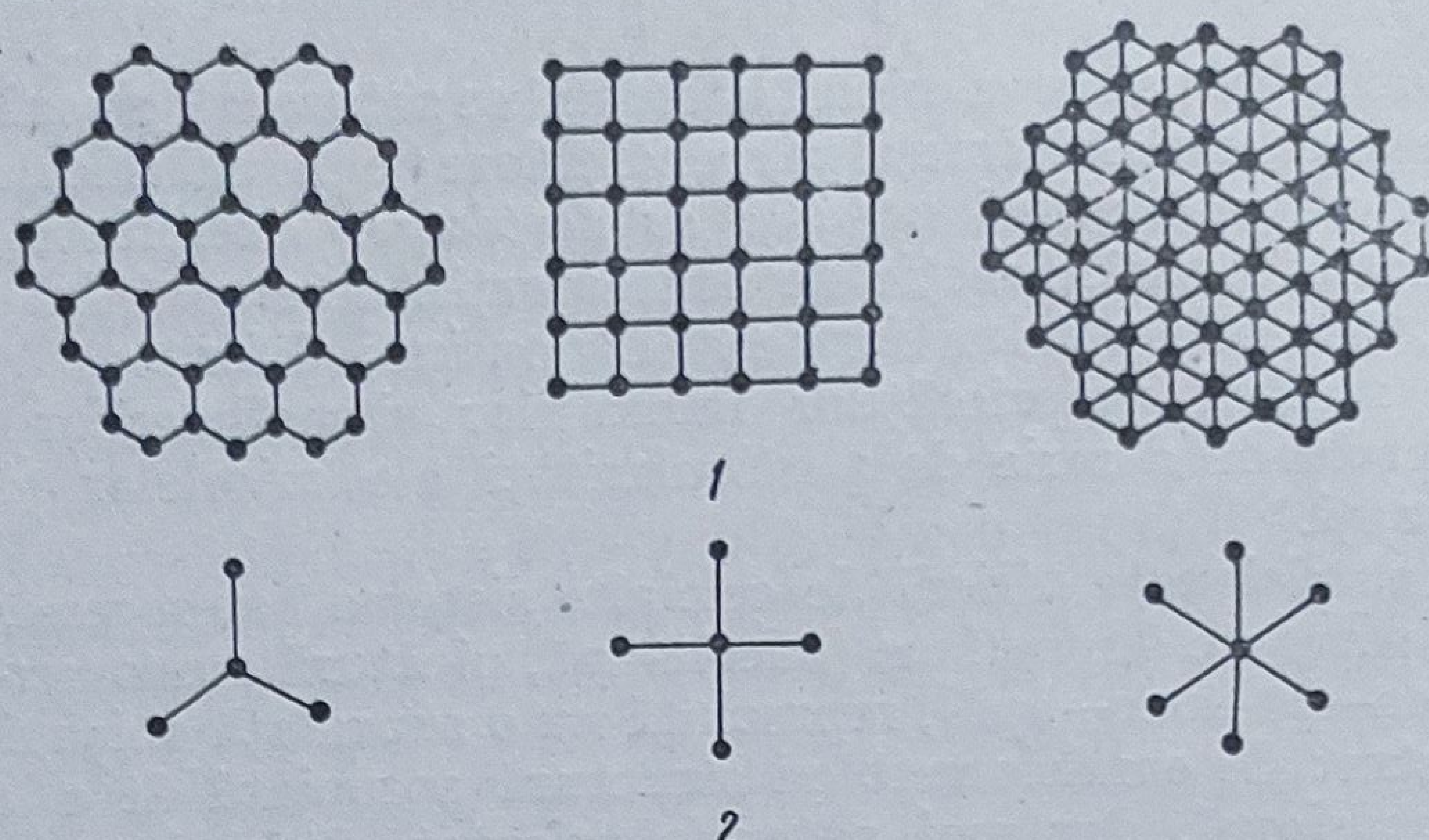


Fig. 108 Modele de micele deduse din teoria grafurilor [608]

atît în stratul de emulsionant cît şi la suprafaţa particulei monomer-polimer, sau în volumul lor. Cinetica şi mecanismul proceselor ce se desfăşoară în straturi şi în volumul particulelor, diferă între ele, fiind determinate pe tot parcursul transformării monomerului de mărimea şi starea stratului emulsionantului. În acest caz, un factor important este valoarea medie a suprafeţei particulei polimer-monomer, gradul de saturare al acestei suprafeţe cu emulsionant, ca şi gradul de saturare al stratului de emulsionant cu monomer . Vitezele relative de migrare a componentelor în zonele reacţiei, sînt determinate de dimensiunile stratului de emulsionant depus la suprafaţa particulei polimer-monomer, de valoarea forţelor capilare, afinitatea componenţilor pentru zonele de reacţie şi starea stratului de emulsionant. După toate probabilităţile *p*H-ul mediului, temperatura, impurităţile, adausurile, etc. influenţează în principal starea stratului de emulsionant şi prin aceasta procesul de migrare al monomerului şi altor componente, cinetica şi mecanismul reacţiilor decurgînd în stratul de detergent şi în volumul particulei polimer-monomer.

Întrucît legităţile polimerizării în stadiile micelar, staţionar şi final sînt diferite, consumul global de monomer, iniţiator, regulator, etc. nu va caracteriza univoc cinetica şi mecanismul reacţiilor elementare ce se desfăşoară în fiecare dintre etapele enumerate. Din acest motiv trebuie să se plece de la o abordare diferenţială a calculelor. Stabilirea etapei principale de consum a unui anumit component, va da posibilitatea determinării reacţiilor în care acesta se consumă şi în ce măsură va influenţa proprietăţile polimerului obţinut.

Atunci cînd se folosesc iniţiatori solubili în apă, concentraţiile emulsionantului [E] şi a iniţiatorului [I] nu pot fi considerate ca parametri independenţi ai sistemului în emulsie, întrucît [E] determină creşterea globală a suprafeţei şi volumului efectiv din stratul emulgatorului, ceea ce determină, deplasarea echilibrului de sorbţie a iniţiatorului, redistribuirea sa între diferitele faze ale sistemului. Pentru asemenea sisteme concentraţia iniţiatorul E. din stratul emulsionantului se determină cu ajutorul ecuaţiei lui L a n g m u i r

$$C_{i_e} = C_e k_1 C_i (C_e + k_i C_i) \qquad (2-489)$$

unde: C_{i_e} — concentraţia iniţiatorului în stratul de emulsionant; C_e — valoarea limită C_{i_e}; cînd $k_i C_i = C_e (C_i$ — concentraţia iniţiatorului; C_e — concentraţia emulsionantului), deci cînd stratul emulsionant este saturat cu iniţiatori; k_i — constantă, ce caracterizează durata medie de existenţă a moleculelor iniţiatorului în stratul emulsionantului. Deci în cazul sistemelor utilizînd iniţiatori solubili, ca parametru independent, în ecuaţiile cinetice, trebuie considerat C_{i_e}, raportat la unitatea de concentraţie a emulsionantului.

Plecînd de la aceste reprezentări şi de la teoriile existente privitoare la realizarea polimerizării în emulsie, mai ales cea a lui S. S. Medvedev, L. G. Melkonean [608], elaborează un model al acestui tip de polimerizare, bazat pe următoarele fapte:

1) În toate etapele polimerizării în emulsie, generarea radicalilor, activarea monomerului, creşterea şi întreruperea lanţurilor se desfăşoară în esenţă în straturile emulsionantului, aflate sub formă de micele sau absorbite la particulele polimere şi picăturile monomere.

2) Sistemele în emulsie utilizînd iniţiatori solubili în apă sau uleiuri sînt identice, cu diferenţa că primii migrează independent de monomer, iar ultimii simultan cu acesta, în proporţii determinate.

3) Pe măsura polimerizării, suprafaţa totală, ocupată de moleculele emulsionantului la limita de separare a fazelor, rămîne practic constantă, iar viteza de polimerizare depinde de mărimea acestei suprafeţe.

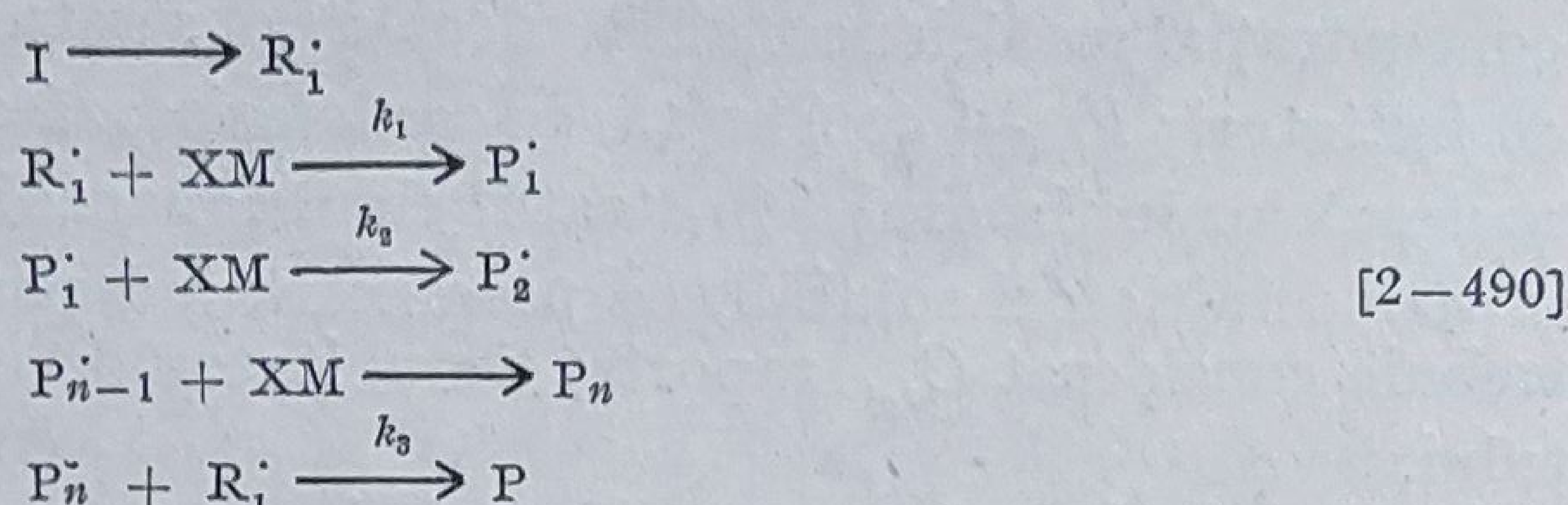
4) În micelele şi straturile de absorbţie ale emulsionantului, moleculele de monomer se polarizează şi orientează unele în raport cu altele; din acest motiv activitatea monomerului şi creşterea lanţului sînt un act de grup ($R_i^{\cdot} + XM \rightarrow R_1M_x^{\cdot}$), unde x — valoarea medie a numărului de molecule ale monomerului, participante la actul elementar, M — molecula monomeră, $R_i^{\cdot}$ — radical primar).

5) Concentraţia iniţiatorului în stratul emulsionantului, atinge o valoare de saturare. Stratul emulsionantului depus pe fiecare particulă polimer—monomer reprezintă o celulă elementară în care se desfăşoară procese de polimerizare. În această celulă, nu se poate găsi mai mult de un lanţ în creştere, dacă volumul său nu depăşeşte valoarea dublă a sferei de acţiune a lanţului în creştere. Celulele elementare cu volume mari pot conţine mai mult decît un singur lanţ în creştere.

6) Lanţurile crescătoare aflate în diferite celule elementare sînt separate spaţial, de aceea întreruperea prin ciocniri bimoleculare este cu totul redusă. În aceste celule elementare, acest proces se realizează prin intermediul radicalilor primari.

7) Reacţiile secundare (ramificare, reticulare, reacţiile regulatorilor şi iniţiatorilor cu polimerul, etc.) decurg în principal în interiorul particulei polimer-monomer şi din acest motiv la grade mari de transformare, cînd faza monomeră dispare, reacţiile secundare le domină pe cele principale.

Plecînd de la acest model L. G. Melkonean, propune următoarea schemă a polimerizării în emulsie:



[2—490]

Cu această schemă a fost posibilă deducerea ecuaţiilor cinetice referitoare la dependenţa vitezei şi gradului de polimerizare de concentraţia iniţiatorului [I], a emulsionantului [E] pentru sisteme utilizînd iniţiatori solubili în apă [2—491] şi respectiv în uleiuri [2—492], ecuaţii ale căror rezultate concordă bine cu experienţa pentru domenii largi ale concentraţiei:

$$v = k \frac{[I]^{0,5}}{[E] + k_i[I]^{0,5}}; \quad GP = k' \frac{[E] + k_i[I]^{0,5}}{[I]^{0,5}} \qquad [2-491]$$

$$v = k \frac{[I]^{0,5}}{I + k_i[I]^{0,5}}; \quad GP = k' \frac{I + k_i[I]^{0,5}}{[I]^{0,5}} \qquad [2-492]$$

unde I — molecula de iniţiator; k' — constantă determinată de valoarea constantei de creştere şi întrerupere la polimerizarea în emulsie.

Alte păreri, care s-au formulat cu aspect critic relativ la teoria lui Smith-Ewart, aparţin lui J. T. O'Toole [609] şi J. C. Brodnyan şi colab. [610]. J. T. O'Toole ajunge la concluzia că deşi teoria lui Smith—Ewart este corectă din punct de vedere matematic, nu este fundamentată din punct de vedere fizic. J. C. Brodnyan şi colab. prezintă un mecanism în mare măsură asemănător cu cel al cercetătorilor sovietici. El a studiat polimerizarea în emulsie a unei serii de monomeri, ce diferă între ei prin capacitatea de dizolvare în apă (metacrilat de metil, de n-butil, clorură de vinil, stiren), reuşind să demonstreze că dependenţa vitezei de polimerizare de numărul particulelor de emulsionant este aproximativ aceeaşi, în toate cazurile studiate, luînd în considerare domenii largi de concentraţie ale iniţiatorului şi monomerului. J. C. Brodnyan oferă astfel dovada că procesul de creştere se poate desfăşura la suprafaţa particulei polimer—monomer, iar după ce picăturile de monomer dispar (la o conversie de ~ 50—70%) reacţia se produce exact ca la polimerizarea în masă. În acest caz ar trebui să se obţină o conversie reprezentînd 20—60% din valoarea celei realizate în bloc. Pe de altă parte, el arată că din moment ce polimerizarea în emulsie este un fenomen de suprafaţă, înseamnă, că cea mai mare cantitate din compusul macromolecular format ar trebui să se găsească în centrul particulei polimer—monomere, iar monomerul la suprafaţa sa, unde are loc reacţia. În acest caz, procesele de transfer, sînt puţin probabile chiar pînă la grade mari de conversie (80—90%), deci dacă un asemenea mecanism este real înseamnă că polimerizarea în emulsie să ofere produse

mult mai puţin ramificate decît cea în masă. În adevăr rezultatele lui J. C. Brodnyan confirmă această prezumţie. El găseşte, că viteza de polimerizare, respectă în acest caz ecuaţia:

$$v_2 \simeq [E]^{0,5}[I]^{0,5} \quad [2-493]$$

iar numărul N de particule este dat de:

$$N \simeq [E]^{3,0}[I]^{0,0}[M]^{0,0} \quad [2-494]$$

Realizînd polimerizarea metacrilatului de metil şi n-butil în emulsie, J. C. Brodnyan [610] încearcă o comparaţie a teoriei sale cu cele ale lui S. S. Medvedev şi W. V. Smith şi R. H. Ewart. Dependenţa vitezei de polimerizare de concentraţia iniţiatorului stabilită de el, confirmă ambele teorii astfel:

după S. S. Medvedev: $v_2 \simeq [I]^{0,5}$

după Smith-Ewart: $v_2 \simeq [I]^{0,4}$

iar dependenţa vitezei de concentraţia emulgatorului este respectiv:

$v_2 \simeq [E]^{0,5}$ (J. C. Brodnyan)

$v_2 \simeq [E]^{0,4}$ (S. S. Medvedev)

$v_2 \simeq [E]^{0,5}$ (W. V. Smith-R. H. Ewart)

Numărul de particule s-a determinat atît în funcţie de concentraţia emulsionantului cît şi iniţiatorului, găsindu-se în cazul metacrilatului de metil: $N \simeq [E]^{3,0}$, valabilă şi pentru metacrilat de n-butil, atunci cînd $N > 2 \cdot 10^{14}$; cînd această condiţie nu se respectă, deci $N < 2 \cdot 10^{14}$, relaţia este $N \simeq [E]^{0,5}$.

Noi şi recente contribuţii, referitoare la calculul numărului de radicali formaţi în faza apoasă, în timpul polimerizării în emulsie, aparţin lui K. Kuchner [611]. El presupune că viteza globală de polimerizare instaurată în timpul fazei micelare a procesului este practic constantă, atît timp cît formarea particulelor de latex continuă.

Pornind de la ecuaţiile stabilite de W. H. Stockmayer şi J. T. O'Toole [601, 609] el arată că numărul mediu de radicali $\bar{n}$, în faza postmicelară a procesului poate fi exprimat prin:

$$\bar{n} = \frac{a}{4} \cdot \frac{I - p(a)}{I_1 - p(a)} \quad [2-495]$$

$$\bar{n} = \frac{a}{4} \cdot \frac{Im(a)}{Im - i(a)} \quad [2-496]$$

unde: k_1 — constanta vitezei de intrare a unui radical într-o particulă de latex

k_2 — constanta vitezei de ieşire a radicalului

k_3 — constanta vitezei de întrerupere în interiorul unei particule de latex

în care:

$$a = 2\sqrt{\frac{2k_1 v}{k_3}} \quad [2-497]$$

s — suprafaţa particulei

i — funcţie Bessel de forma I, modificată

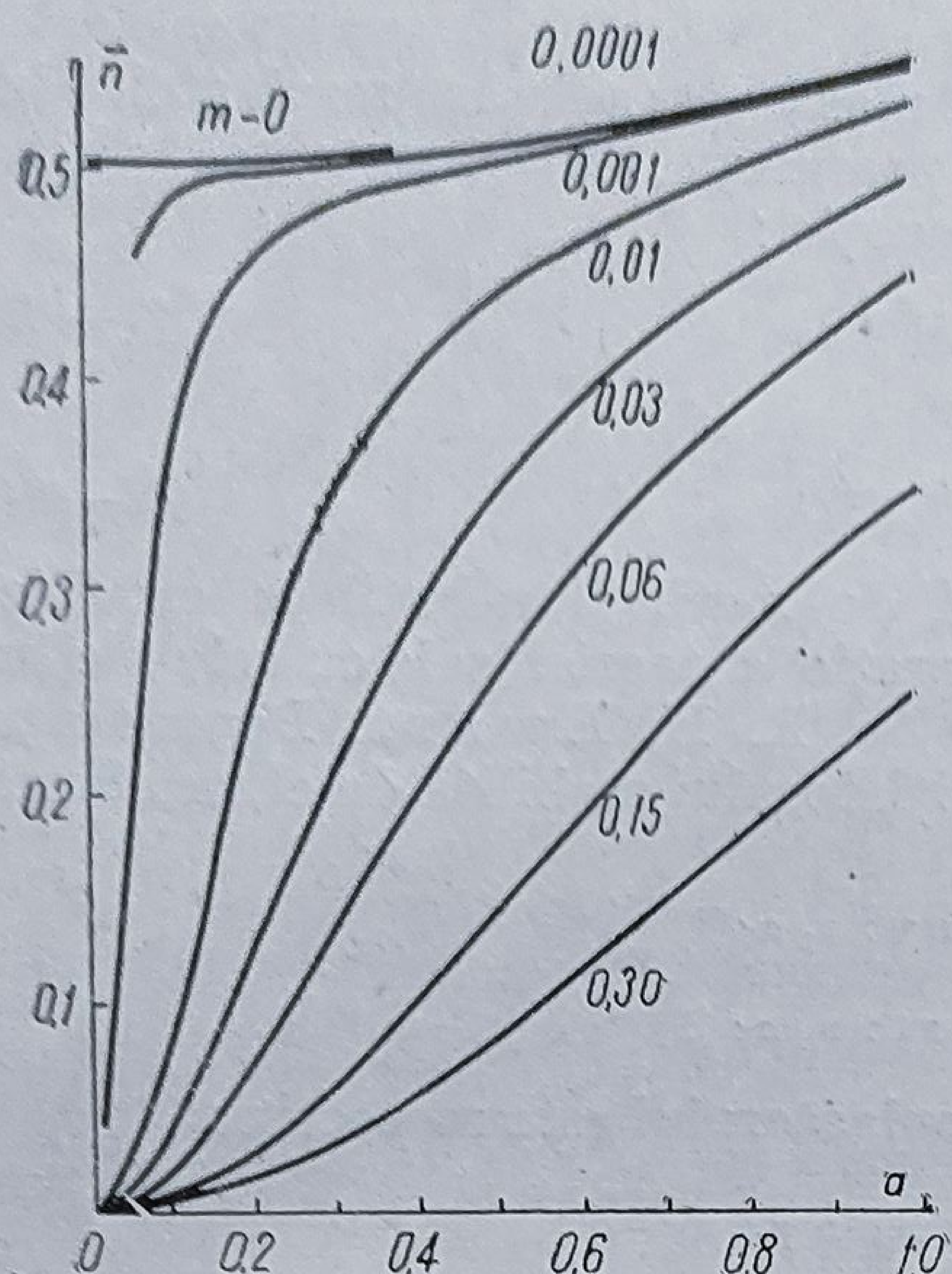


Fig. 109 Numărul mediu de radicali, calculat după [2 — 496] în funcţie de $a = 2\sqrt{\frac{2k_1v}{k_3}}$ pentru diferite valori ale parametrului $m = \frac{k_2 v}{k_3}$ (datele se referă la polimerizarea stirenului şi acetatului de vinil) [612]

şi

$$p = k_2 s \qquad [2-498]$$

respectiv

$$m = k_2 v / k_3 \qquad [2-499]$$

Întrucît datele din literatura de specialitate arată [614, 615] că ieşirea radicalilor din particula de latex este un factor deosebit de important pentru cinetica polimerizării în emulsie, K. Kuchner, îşi propune determinarea valorilor $\bar{n}$ în funcţie de variaţii din aproape în aproape ale lui m (ec. [2—499], Fig. 109).

Se constată că pentru valori mici ale lui a, cînd $0 < m \ll 1$, $\bar{n} \ll 0{,}5$, de asemenea pentru $0 < m < \infty$

$$\frac{\partial \bar{n}}{\partial m} < 0 \qquad [2-500]$$

Aceste rezultate sînt valabile cînd $N = const.$ Dacă se consideră că fiecare radical iniţiator, conform teoriei Smith—Ewart determină apariţia unei particule de latex, atît timp cît mai există micele, se observă imediat că $\bar{n} = 1$, condiţie valabilă doar pentru stadiile cu totul incipiente ale procesului, ulterior valorile abătîndu-se din ce în ce mai mult de la această condiţie. Scăderea lui $\bar{n}$ în timpul perioadei micelare nu este suficientă pentru a compensa creşterea lui N, şi justifica rămînerea constantă a vitezei brute în această etapă. Trebuie să se ia în considerare, un efect de îndepărtare a radicalului din particula de latex, deci mecanismul posibil în acest caz este: în faza apoasă se instaurează o concentraţie în radicali, care se modifică în timp, determinată de viteza v_1 cu care radicalii pătrund în micele sau în particulele polimer—monomer pe de o parte, iar pe de altă parte de viteza efectivă de formare a radicalilor noi şi de asemenea de viteza v_2 de ieşire din particula latexului. Radicalii capabili să iasă din particula latexului sînt cei rezultaţi prin transfer către monomer, oligomer, emulsionant sau resturi ale iniţiatorului, care n-au luat parte încă la polimerizare.

Se iau în discuţie următoarele cazuri:

1) $v_2 = 0$; mecanismul este cel obişnuit.

2) $0 < v_2 < v_1$ — concentraţia în radicali este mai mare; $\bar{n}$ ia o valoare diferită faţă de cazul 1.

2′) $0 < v_2 \ll v_1$ — concentraţia este doar puţin mai mare ca în cazul 1; N creşte în măsură neînsemnată; $\bar{n}$ se abate faţă de cazul normal, în măsură mai mare cînd parametrul a este mic, decît atunci cînd acesta e mare (fig. 109).

2'') $0 < v_2 \ll v_1$ — concentrația în radicali este considerabil mai mare ca în cazul 1. În acest caz se produce recombinarea în fază apoasă, întreruperea între lanțuri cinetice aparținînd diferitelor particule („interparticle termination''), eventual polimerizarea în soluție și lipirea particulelor, dacă v_2 nu se transformă în v_1.

3) $v_2 = v_1$. Nu se mai produce întreruperea în interiorul particulelor, dezactivarea catenelor în creștere avînd loc prin transferul de lanț.

În cazurile 2'') și 3) sistemul își va modifica parametrii cinetici în sensul cineticii omogene, prin mecanisme proprii.

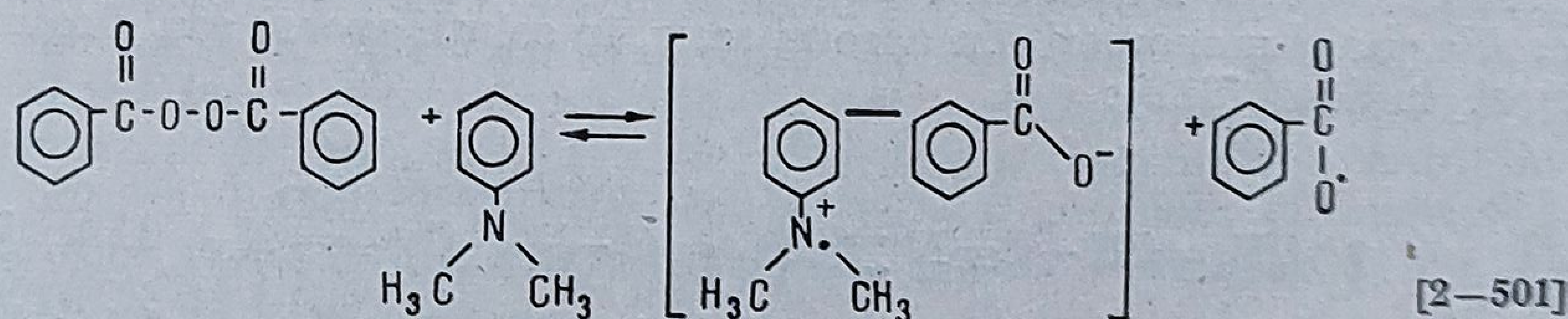
Se constată că atunci cînd numărul particulelor crește, $\bar{n}$ se abate de la mecanismul considerat de Smith—Ewart. Mai întîi puternic, apoi scade mai lent, trecînd printr-un minim, ulterior fiind calitativ valabilă, tratarea cantitativă a lui J. T. O'Toole.

Deci se impune luarea în considerare a descreșterii valorii $\bar{n}$. Dacă N crește continuu (cel mult cu patratul duratei [616]) ambele influențe exercitate asupra vitezei brute se compensează reciproc și rezultă o dependență liniară conversie—durată.

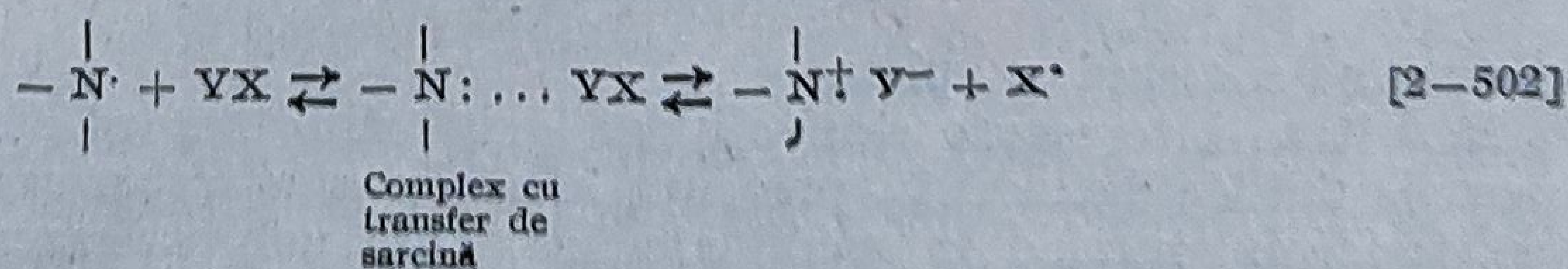
Procesul de inițiere selectivă în emulsie a fost pînă în prezent puțin studiat. Este clar că în condițiile coexistenței fazelor polare și nepolare, a prezenței încărcărilor electrice și stratului de difuzie a contraionilor, posibilitatea dispunerii regulate a moleculelor emulsionantului la suprafața particulelor de latex și participarea ionilor, vor aduce o serie de particularități specifice.

Rezultate interesante privind inițierea selectivă a polimerizării în emulsie, s-au obținut prin utilizarea amestecurilor binare de inițiatori formate în principal din diamine, acizi bicarbonici și derivații lor.

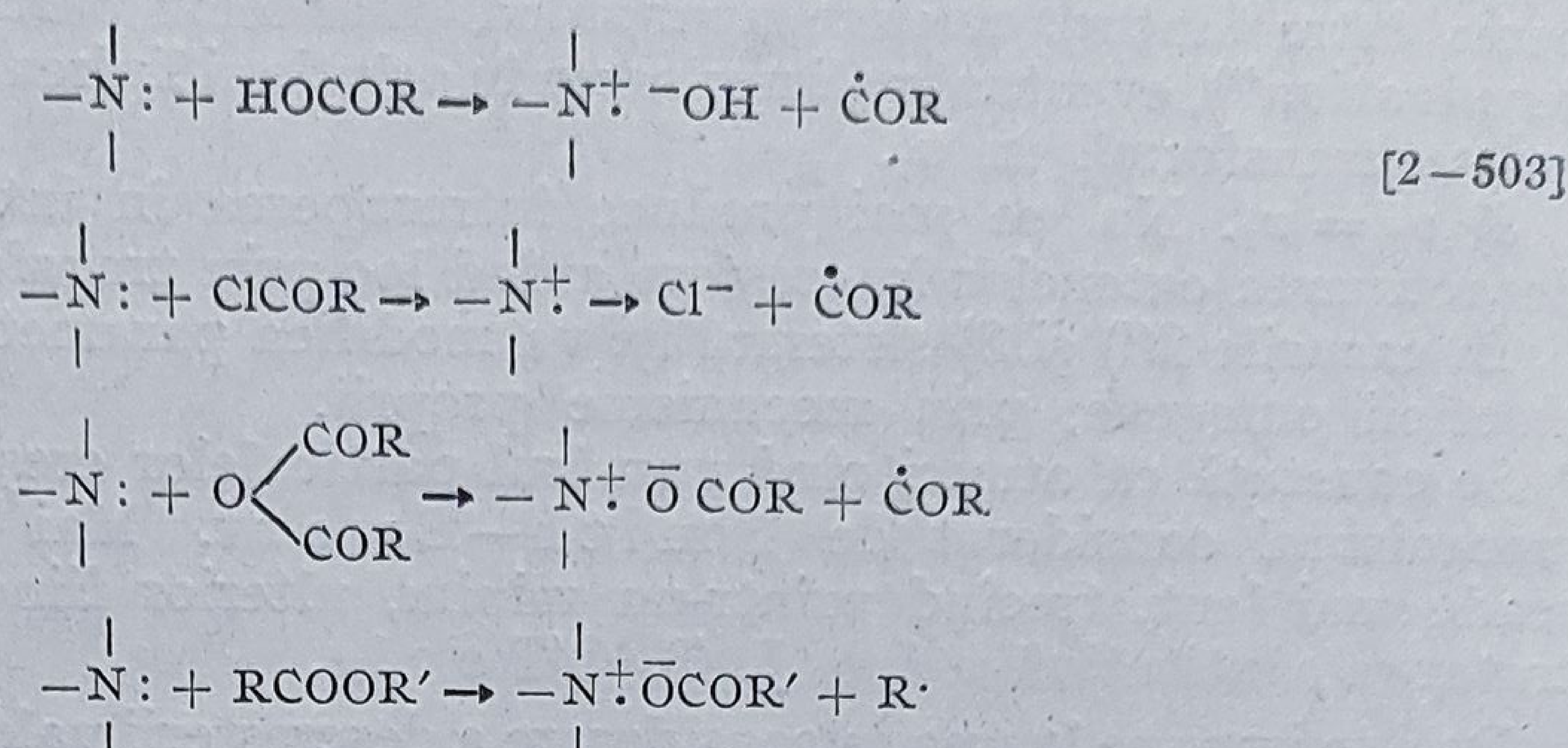
L. Horner și E. Schwenk [615] au arătat pentru prima dată că interacțiunea dintre asemenea substanțe, trece prin intermediul unui *ion-radical aminic*, favorizînd final apariția radicalului RCOO· :



Ulterior s-a dovedit că analog, decurg și reacțiile inițiate în prezența aminelor terțiare și a altor combinații decît cele peroxidice, cu condiția ca acestea să posede grupe electron-acceptoare. În genere o asemenea reacție se poate reprezenta prin:



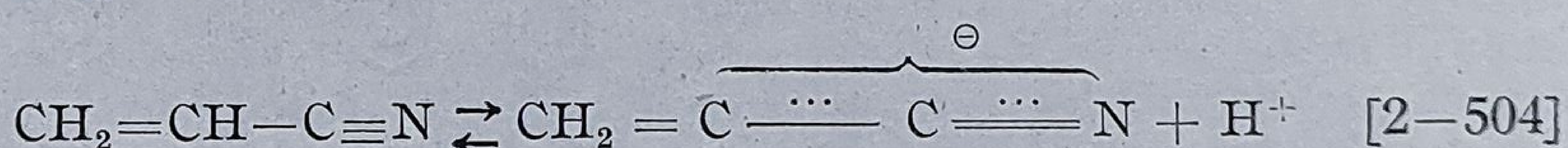
Deosebit de active sînt sistemele formate din acizi bicarbonici şi anhidridele, cloranhidridele sau esterii lor şi amine terţiare:



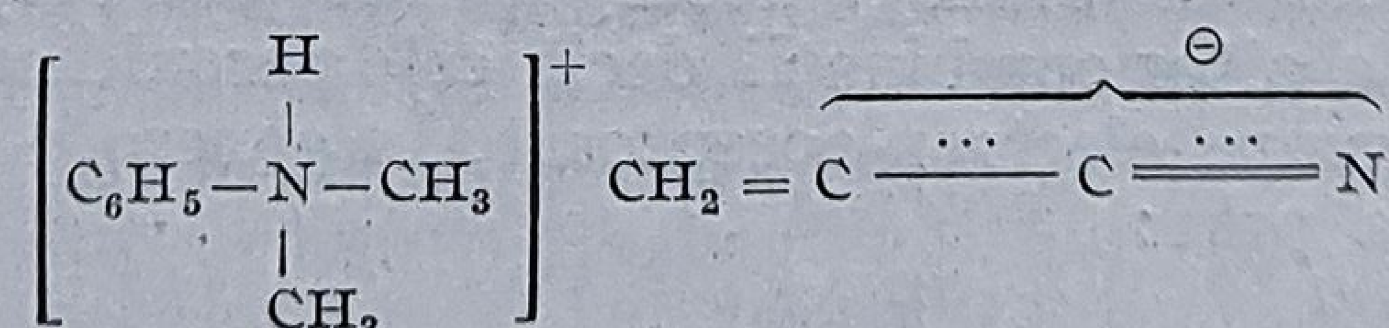
Aceste tipuri de iniţiatori în urma stabilizării stărilor ionice şi ionilor ce participă la reacţiile de obţinere a radicalilor primari, s-au dovedit deosebit de eficace în realizarea polimerizării în emulsie, cînd asistăm la o strînsă interacţiune între fazele polare şi nepolare.

Cercetarea amănunţită a polimerizării în emulsie a monomerilor vinilici şi dienici cu asemenea sisteme iniţiatoare a arătat că viteza şi gradul mediu de polimerizare, sînt descrise de ecuaţii caracteristice decurgînd la suprafaţa particulelor latexului, iar unele particularităţi derivă din natura complexă a iniţierii. În genere s-a putut dovedi că polimerizarea seriei acrilice decurge relativ foarte lent, comparativ cu cea metacrilică. Legătura acestor efecte cu tipul de iniţiere, s-a dovedit prin realizarea copolimerizării nitrilului acrilic şi metacrilatului de metil cu alţi monomeri. Produsele de reacţie. astfel obţinute, corespundeau în ceea ce priveşte compoziţia chimică celor obţinute prin polimerizare radicalică [618].

Selectivitatea manifestată de monomeri se explică prin faptul că nitrilul acrilic şi alţi monomeri din aceeaşi serie, în soluţii apoase sau alcaline, disociază în ioni [619]:



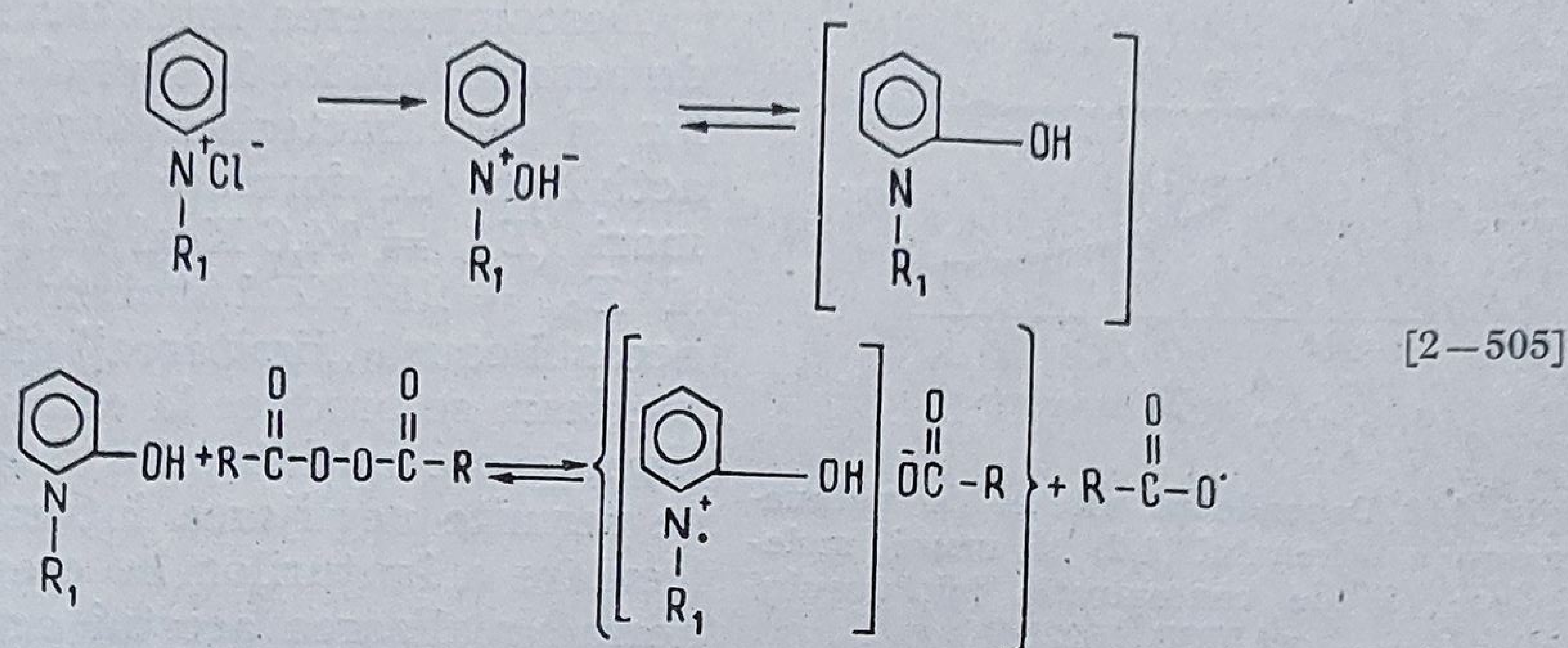
Moleculele nitrilului acrilic depuse la suprafaţa particulelor latexului transferă protonul aminei terţiare şi formează o sare cuaternară de amoniu:



distrugînd sistemul complex.

Rezultate interesante s-au obţinut prin utilizarea ca sistem iniţiator a peroxidului de benzoil în prezenţa *emulsionantului cationic — clorură de cetilpiridiniu*, lucrînd în medii alcaline, cînd polimerizarea metacrilatului

de metil, stirenului, cloroprenului şi izoprenului decurge cu viteze mari chiar la temperatura de 20 °C. În medii neutre polimerizarea la această temperatură nu se produce. Reacţiile de bază în acest caz sînt:



[2—505]

O altă proprietate interesantă a unui asemenea sistem de iniţiere (acţionînd în medii alcaline), este influenţa sa asupra actului creşterii, constatîndu-se pentru metacrilat de metil formarea unui *polimer cristalin, sindiotactic*. Obţinerea polimerului sindiotactic este condiţionată de alcalinitatea ridicată a mediului şi de necesitatea existenţei unei legături chimice între centrii iniţiatori ai aminei şi emulsionant [620].

Toată cinetica polimerizării în emulsie, discutată anterior, descrie procesele realizate în prezenţa emulsionanţilor ionici. Studiului cineticii polimerizării cu *emulsionanţi neionici* îi sînt consacrate mult mai puţine lucrări [621—624].

Cele mai utilizate substanţe emulsionante din această categorie sînt *detergenţii polietoxilaţi*.

După S. S. Medvedev [586], stabilitatea de agregare a particulelor unui latex de acest tip, în emulsii apoase nu este asigurată de existenţa unor straturi identic încărcate, ci de stabilitatea lor structural-mecanică. Astfel, un rol important îl joacă procesele de hidratare a fragmentelor hidrofile ale detergentului. Raportul fragmentelor hidrofile şi hidrofobe din molecula emulsionantului poate fi larg modificat, deschizînd noi posibilităţi de studiu polimerizării în emulsie.

Primele cercetări sistematice privind cinetica polimerizării în emulsie, decurgînd în prezenţa agenţilor neionici, aparţin lui S. S. Medvedev şi colab. [617, 618, 623]. Ei aleg drept modele de polimerizare stirenul şi metacrilatul de metil, iar drept *emulsionanţi* alcooli graşi superiori, polietoxilaţi cu formula generală $RO(C_2H_4O)_{20}$(OC—20) şi mono- şi dialchilfenoli polietoxilaţi cu formula $R_2C_6H_3O(C_2H_4O)_{10}H$(OP—10) şi *proksanol* — produsul de polietoxilare a propilenglicolului avînd formula $HO(C_2H_4O)_x(C_3H_6O)_y(C_2H_4O)_zH$ unde $x + z = 200$; $y = 38$. S-a dovedit că diametrul particulelor iniţiale de latex este de cîteva ori mai mare decît al celor obţinute în aceleaşi condiţii, dar folosind emulsionanţi ionici. Dimensiunile lor nu se modifică în timpul polimerizării, ceea ce arată că procesul decurge în

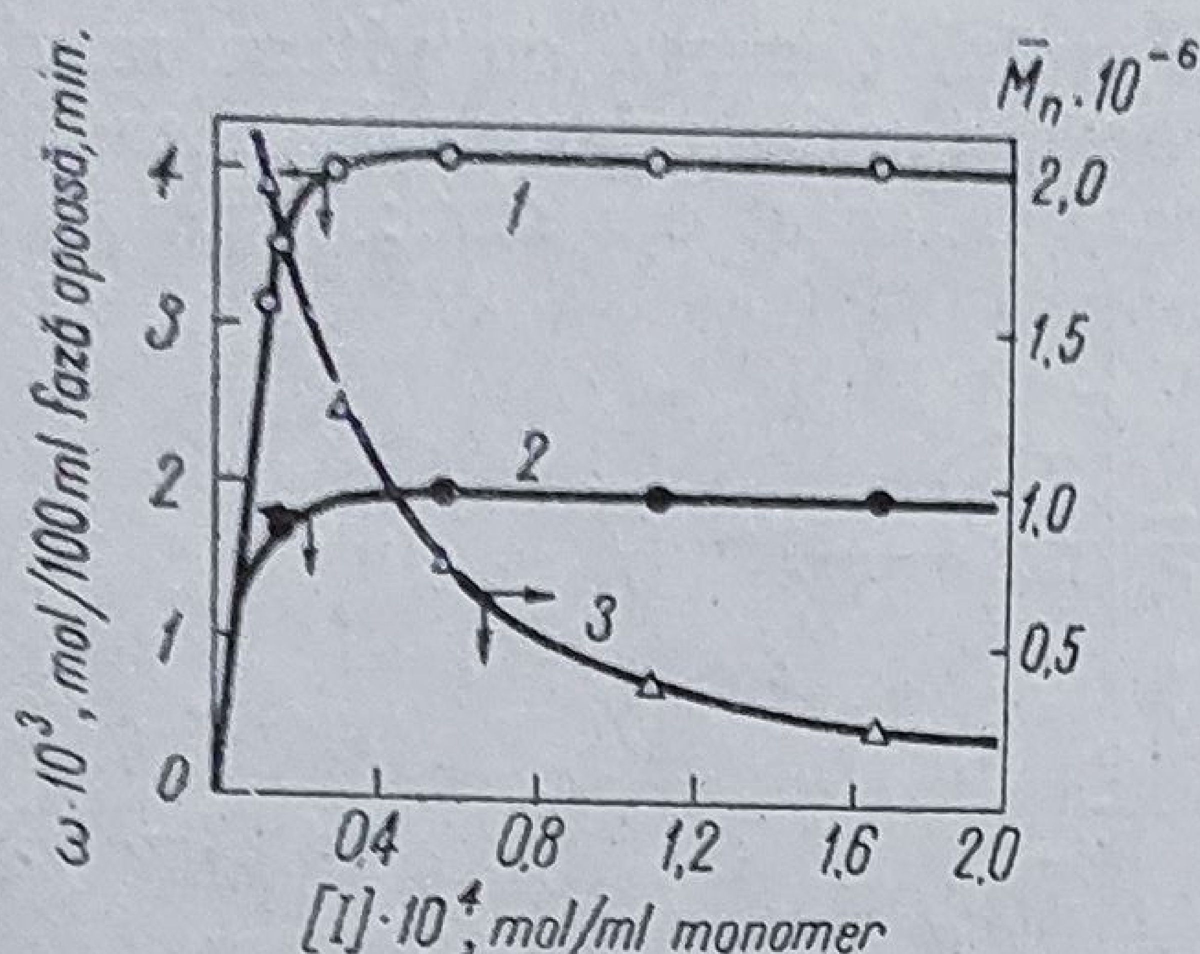


Fig. 110 Dependenţa vitezei de polimerizare a stirenului (1,2) şi masei moleculare (3) de concentraţia iniţiatorului (AIBN) [623]

volumul, particulelor, pe seama moleculelor incluse de monomer, iar între particule şi faza dispersă a monomerului nu există interacţiuni reciproce.

Descompunerea iniţiatorului (peroxid de benzoil) are loc la suprafaţa particulelor şi se caracterizează printr-o înaltă activitate de formare a radicalilor primari ($E_{pol} = 14{,}6$ Kcal/mol în emulsie şi $E_{pol} = 21$ Kcal/mol în masă). Din această cauză ,,limitarea'' vitezei de polimerizare se produce la concentraţii relativ mici ale iniţiatorului (Fig. 110) ceea ce permite neglijarea întreruperii bimoleculare a lanţurilor în creştere, considerînd realizarea acestui act prin intermediul radicalilor primari.

În sistemele de polimerizare în emulsie unitatea de bază este particula individuală a latexului. În volumul unei asemenea particule discrete se desfăşoară reacţiile dintre macroradicalii $P^{\bullet}$ şi radicalii primari $R^{\bullet}$. Vitezele corespunzătoare se vor exprima în acest caz prin următoarele ecuaţii, cunoscute:

$$\frac{dR^{\cdot}}{dt} = k_0(I)S - k_1(R^{\cdot})(M) - k_{3_2}(R^2) - k_{3_1}(R^{\bullet})(P^{\bullet}) = 0 \qquad [2-506]$$

$$\frac{dP^{\cdot}}{dt} = k_1(R^{\cdot})(M) - k_{3_1}(R^{\cdot})(P^{\cdot}) = 0 \qquad [2-507]$$

Viteza descompunerii iniţiatorului este proporţională cu suprafaţa S a particulei, atunci cînd descompunerea are loc la contactul cu această suprafaţă.

Din [2—507] rezultă că $(P^{\cdot}) = k_1(M)/k_{3_1}$ = const., dacă (M) = *constant* pînă la grade de conversie de $\sim 40\%$. Deci viteza de polimerizare într-o asemenea particulă va fi:

$$\frac{\Delta q_{\varepsilon}}{\Delta t} = k_{\varepsilon} v$$

unde $k_{\varepsilon} = k_2 \cdot k_1(M)/k_{3_2}$ şi $v = \pi d^3/6$ — volumul, particulei de latex. Pentru N particule se poate scrie:

$$\frac{\Delta Q_{\varepsilon}}{\Delta t} = k_{\varepsilon} \frac{\sigma N_A}{6} Ad \qquad [2-508]$$

unde: A (în moli) — cantitatea de emulsionant revenind unei unităţi de fază apoasă; σ — suprafaţa ocupată de o moleculă a emulsionantului la suprafaţa particulei; d — diametrul particulei; N_A — numărul lui Avogadro.

În sistemele discrete, monomerul este repartizat între două faze — cea de latex şi dispersă ; în fiecare dintre ele, decurg independent reacţii caracterizate prin parametri cinetici proprii.

Viteza de polimerizare în faza dispersă :

$$\frac{\Delta Q_M}{dt} = k_M[I^{1/2}][M]^{3/2}[v_0 - v_\varepsilon] \qquad [2-509]$$

unde v_0 — volumul total de monomer ; v_ε — volumul de monomer din particulele de latex dat de $N_A \sigma A d/6$.

Viteza totală de polimerizare va fi :

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{\Delta Q_\varepsilon}{\Delta Q} + \frac{\Delta Q_M}{\Delta t} \qquad [2-510]$$

Pentru a stabili modificarea gradului mediu de polimerizare $\overline{GP}$ în funcţie de concentraţia iniţiatorului şi emulsionantului se utilizează [586], ecuaţia valabilă în regim staţionar, obţinută din [2—506] şi [2—507] :

$$k_{3_2}[R^\cdot]^2 - 2k_1[R^\cdot][M] - k_0[I]S = 0 \qquad [2-511]$$

Experimental s-a arătat că $\overline{GP}$, în aceste condiţii, este invers proporţional cu rădăcina pătrată din concentraţia iniţiatorului. Presupunînd că atunci cînd se formează intens radicali primari, cea mai mare parte a acestora va dispare prin interacţiuni reciproce şi numai un număr mic va participa la iniţiere. În acest caz concentraţia staţionară va fi :

$$[R^\cdot] = \left[\frac{k_0}{k_{3_2}}(I)S\right]^{1/2} \qquad [2-512]$$

unde S — suprafaţa particulei de latex, egală cu πd^2.

Gradul mediu de polimerizare în particulele de latex este :

$$\overline{GP}_\varepsilon = \frac{k}{D[I]^{1/2}} \qquad [2-513]$$

$$\text{unde } k = \frac{k_2[M]}{k_{3_1}\left[\frac{k_0\pi}{k_{3_2}}\right]^{1/2}}$$

Gradul total de polimerizare, în sistem va fi:

$$\overline{GP} = x\overline{GP}_\varepsilon + y\overline{GP}_M \qquad [2-514]$$

$$\text{unde } x = \frac{\Delta Q_\varepsilon/\Delta t}{\Delta Q/\Delta t},\ y = \frac{\Delta Q_M/\Delta t}{\Delta Q/\Delta t}$$

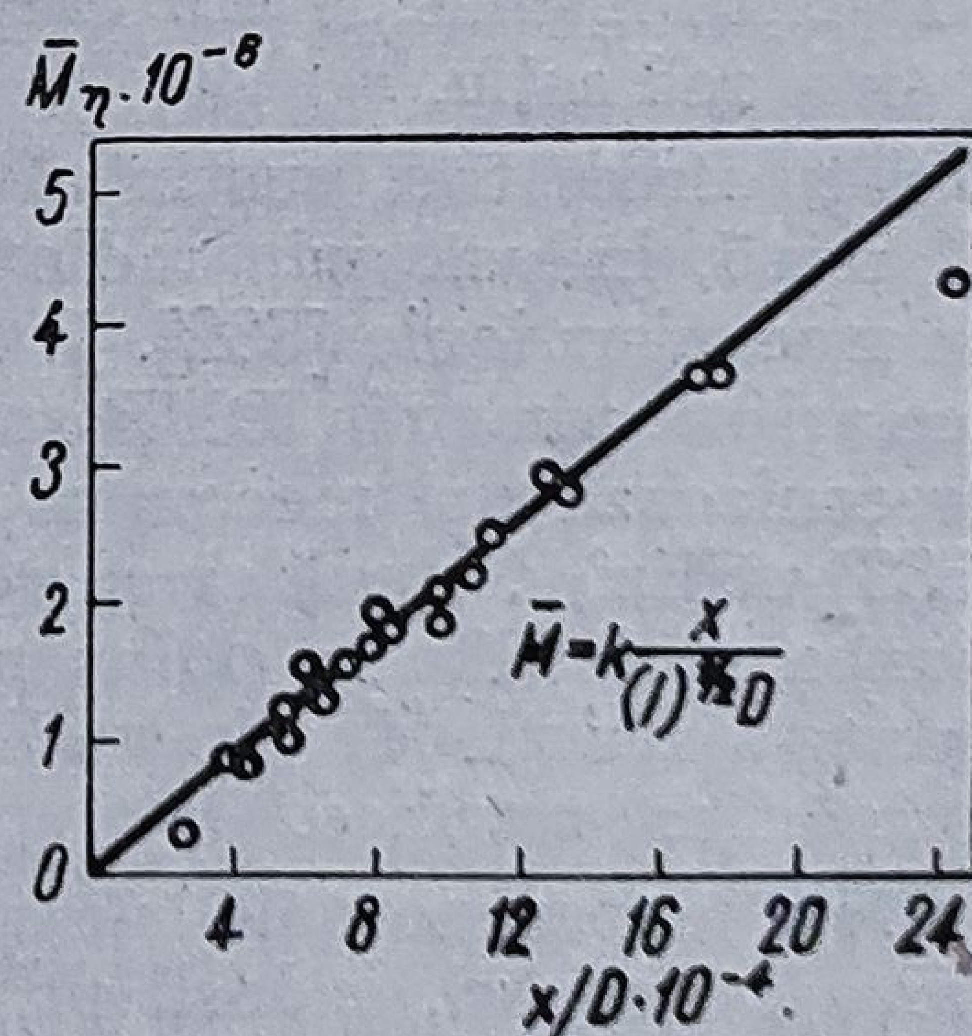


Fig. 111 Dependenţa masei moleculare a polistirenului de raportul x/D la diferite raporturi iniţiale monomer : soluţie emulgator [623]

$x > y$, de unde rezultă

$$\overline{GP} = k \frac{x}{D[I]^{1/2}} \qquad [2-515]$$

Din figura 111, rezultă dependenţa masei moleculare a polimerului $\overline{M}$ de raportul x/D.

2.5.9. Polimerizarea indusă prin iradiere

Într-o serie de lucrări mai vechi, referitoare la polimerizarea nitrilului acrilic, indusă cu radiaţii γ sau X, F. S. Dainton [623, 624] postulează că în toate cazurile procesele iniţiate sub acţiunea radiaţiilor decurg prin intermediul radicalilor liberi.

În anul 1957, W. H. T. Davison ş.a. [626], dovedesc că prin iradiere cu γ sau electroni rapizi (2 MeV), izobutena polimerizează printr-un mecanism cationic, susţinut ulterior şi de alţi cercetători [629—632].

Deoarece bombardarea unui amestec de reacţie cu particule de înaltă energie furnizează aproape în aceeaşi măsură radicali şi ioni, în analiza mecanismelor de reacţie declanşate pe această cale, natura speciilor active, ce produc propagarea trebuie analizată luînd în considerare ambele posibilităţi.

O metodă cunoscută pentru demonstrarea caracterului radicalic al mecanismelor de reacţie este utilizarea inhibitorilor. În realizarea polimerizării izobutenei sub acţiunea radiaţiilor γ, s-a observat însă că viteza de reacţie nu este afectată de 2,2' difenil 1 picrilhidrazil [629] în schimb este frînată de oxigen şi benzochinonă [629], [633], deşi oxigenul nu produce nici un efect asupra polimerizării acestui monomer în prezenţa catalizatorilor acizi. Se crede deci că inhibarea în prezenţa oxigenului şi benzochinonei nu poate fi considerată drept o dovadă concludentă în favoarea macanismului radicalic.

Alţi cercetători, susţin că polimerizarea nitrilului acrilic, în DMF şi trietilamină, indusă prin radiaţii γ, la temperatura de $-78\,°C$, decurge după un mecanism ionic [632]. J. Amagi şi A. Chapiro [632] polimerizînd acelaşi monomer în DMF sub acţiunea radiaţiilor X, la temperatură joasă, preconizează un mecanism de reacţie radicalic. Y. Tabata şi alţii [633] utilizînd etenă ca solvent, la temperatura de $-78\,°C$, arată că sub acţiunea radiaţiilor γ, polimerizarea compuşilor cu legături C=C se exprimă printr-o reacţie de tip radicalic, cea ionică fiind iniţiată de participarea grupărilor nitrilice.

Date experimentale ale mai multor cercetători, sugerează că polimerizarea stirenului, indusă prin iradiere, poate avea loc radicalic sau cationic în funcţie de condiţiile concrete de lucru. În studiile de copolimerizare ale acestui monomer cu metacrilat de metil S. Okamura şi colab. [634], găsesc că în prezenţa clorurii de metilen la $-80\,°C$ mecanismul este cationic, în timp ce la $-78\,°C$ în toluen, în prezenţă de γ alumină propaga-

rea se produce prin specii anionice [637]. În absența aluminei copolimerizarea stirenului cu un număr de monomeri se produce prin radicali liberi [49].

Se mai pot da încă numeroase exemple [638, 639], din care rezultă opinii contradictorii cu privire la mecanismul reacțiilor de polimerizare induse prin iradiere. O analiză atentă a concluziilor formulate de cercetători, conduce la ideea că rolul determinant nu revine exclusiv tipului de excitare a structurii monomerului, cauzei care favorizează formarea promotorilor, ci colaborarea tuturor factorilor specifici — temperatură, solvent, prezența altor adausuri—hotărăşte evoluția ulterioară.

2.6. COPOLIMERIZAREA RADICALICĂ

Copolimerizarea poate fi tratată *ca un proces prin care doi sau mai mulți monomeri participă ca părți integrante la alcătuirea unui nou compus macromolecular*. Pentru ca acesta să poată fi considerat copolimer nu este obligatoriu ca numărul relativ al diferitelor tipuri de unități structurale, aparținînd diferitelor macromolecule să fie același. Chiar o repartizare întîmplătoare a acestora conferă unui produs, calitatea de copolimer. Totuși amestecuri de macromolecule, constituite exclusiv dintr-un singur tip de unitate structurală, chiar dacă aceasta diferă de la lanț la lanț, nu pot fi considerate drept copolimeri. G. E. Ham, este de părere că termeni ca „*polimer mixt*", „*heteropolimer*" sau „*interpolimer*", trebuiesc anulați și înlocuiți cu cel de „*amestec de homopolimeri*" [638].

Copolimerii în care două tipuri de unități structurale se succed cu regularitate de-a lungul catenei macromoleculare, poartă denumirea de „alternați". Cei în care numărul relativ al diferitelor tipuri de unități structurale, este același ca în amestecul de monomeri din care au provenit, se numesc „azeotropi". În funcție de numărul unităților structurale participante la alcătuirea lanțului, copolimerii mai pot fi bi-, tri-, tetra, etc. — polimeri, sau copolimeri binari, ternari, etc. [639].

Studii în domeniul copolimerizării au fost inițiate încă în timpul primului război mondial, cînd în centrul atenției au ajuns compuși sintetizați din monomeri divinilici și derivați vinilici, ca înlocuitori de cauciucuri. Se crede însă că prima lucrare de copolimerizare a fost realizată în laboratoarele IG Farbenindustrie din Ludwigshafen, plecînd de la stiren, clorură de vinil și acetat de vinil, componente care luate în diferite proporții au condus la obținerea unui mare grup de copolimeri [153].

Ulterior, copolimerizarea a luat un deosebit avînt, mai ales în momentul în care monomerii acrilici (acrilat sau metacrilat de metil) au devenit disponibili în cantități industriale, permițînd lărgirea sintezei prin copolimerizare și punînd problema teoretizării acestui domeniu.

În ultimele decenii copolimerizarea joacă un rol deosebit în industria modernă a materialelor plastice și cauciucurilor sintetice, permițînd obținerea celor mai variate substanțe macromoleculare, ale căror însușiri oferă multiple posibilități de prelucrare și exploatare.

Experimental s-a dovedit că orice pereche de monomeri poate fi copolimerizată. Mai mult o serie de derivaţi nesaturaţi, nepolimerizabili, copolimerizează uşor cu parteneri adecvaţi. Astfel, anhidrida maleică, stilbenul (1,2 difenilena), derivaţi etervinilici, α—metilstirenul nu homopolimerizează pe cale radicalică, dar copolimerizează cu stiren, acrilaţi sau butadienă. S-a constatat că în asemenea copolimeri, fracţiunea corespunzătoare *merilor* proveniţi din componenta nepolimerizabilă atinge maximum 50%.

Teoria copolimerizării s-a întemeiat mai ales pe cercetarea particularităţilor reacţiei de propagare, care imprimă caracterul specific al acestui proces, iniţierea şi întreruperea prezentînd mare similitudine cu fazele corespunzătoare ale *homopolimerizării*.

În sinteza copolimerilor, un factor deosebit de important este raportul cantitativ al reactanţilor pe de o parte şi mai ales reactivitatea monomerilor (determinată de efecte de polaritate, rezonanţă şi sterice) în raport cu radicalul iniţiator, pe de altă parte, deoarece procesul poate epuiza la un moment dat una dintre componentele sistemului, producînd abateri sensibile în compoziţia produselor de reacţie, pe măsura creşterii conversiei.

2.6.1. Reacţiile elementare ale copolimerizării

Prin polimerizarea a doi monomeri M_1 şi M_2 se formează doi macroradicali $M_1^{\bullet}$ şi $M_2^{\bullet}$, ce diferă unul de altul prin grupa finală, purtătoare a valenţei libere.

Pentru stabilirea relaţiei cantitative de compoziţie în cazul unui sistem binar format din moleculele M_1 şi M_2, D o s t a l a admis că macroradicalul va avea drept unitate structurală terminală unul dintre merii M_1 sau M_2. Astfel, în sistemul de copolimerizare se vor afla simultan două tipuri de macroradicali — cu unitate structurală M_1 sau M_2 [640].

Alţi cercetători [643—647] consideră că cinetica şi mecanismul copolimerizării sînt influenţate numai de activitatea ultimei unităţi structurale a macroradicalului. Astfel, fiecare tip de radical poate adiţiona nu numai la molecula propriului monomer, ci şi la cea a monomerului străin sau la *comonomer*. Rezultă că va exista un număr mai mare de reacţii de creştere, decît în sistemele monocomponente şi deci şi vitezele corespunzătoare vor fi diferite.

Cinetica procesului de copolimerizare poate fi reprezentată prin următoarea schemă:

Iniţierea:



$$I^{\bullet} + M_1 \xrightarrow{k_1} [M_1^{\bullet}] \qquad [2-516]$$



$$I^{\bullet} + M_2 \xrightarrow{k_2} [M_2^{\bullet}] \qquad [2-517]$$

Creşterea lanţului:



$$-M_1^{\bullet} + M_1 \xrightarrow{k_{11}} -M_1M_1^{\bullet} \qquad [2-518]$$



$$-M_1^{\bullet} + M_2 \xrightarrow{k_{12}} -M_1M_2^{\bullet} \qquad [2-519]$$



$$-M_2^{\bullet} + M_1 \xrightarrow{k_{21}} -M_2M_1^{\bullet} \qquad [2-520]$$



$$-M_2^{\bullet} + M_2 \xrightarrow{k_{22}} -M_2M_2^{\bullet} \qquad [2-521]$$

Întreruperea creşterii:



$$2-M_1^{\bullet} \xrightarrow{k_3^{11}} P_n \qquad [2-522]$$



$$2-M_2^{\bullet} \xrightarrow{k_3^{22}} P_n \qquad [2-523]$$



$$-M_1^{\bullet} + -M_2^{\bullet} \xrightarrow{k_3^{12}} P_{m+n} \qquad [2-524]$$

În care:

$I^{\bullet}$ — un radical oarecare, iniţiator
M_1 şi M_2 — cei doi monomeri
$M_1^{\bullet}$ şi $M_2^{\bullet}$ — macroradicalii cu unitatea structurală terminală M_1 şi M_2
P_n — polimer inactiv sau mort

2.6.1.1. Ecuaţia de compoziţie a sistemelor bicomponente

Prima încercare de a trata sistematic cinetica copolimerizării a fost realizată de către F. T. Wall [641], după 20 de ani de la iniţierea studiilor privind copolimerizarea şi 10 de la apariţia în comerţ a copolimerilor. El a plecat de la ideea că vitezele relative de adiţie ale monomerilor, la macroradicalii în creştere sînt determinate exclusiv de natura şi proporţiile lor relative, ajungînd la expresia:

$$n = rx \qquad [2-525]$$

unde $x = M_1/M_2$, raportul monomerilor introduşi în reacţie, iar $n = m_1/m_2$ — raportul monomerilor adiţionaţi în copolimerul ce rezultă; $r = k_1/k_2$ — viteza relativă de adiţie a celor doi monomeri la lanţul în creştere.

Această ecuaţie, deosebit de simplă, îşi mai găseşte şi astăzi utilizări, în numeroase tipuri de copolimerizare radicalică şi ionică. Necesitatea modificării şi adaptării sale de la caz la caz nu s-a impus atît în urma descoperirii unor procese care să nu poată fi descrise prin această expresie, ci excepţiile au apărut, mai ales atunci cînd unul din monomeri, aflat în cantitate mică a prezentat deosebită reactivitate. Totuşi, ecuaţia lui F. T. Wall nu cuprinde cazul general al copolimerizării, pe de o parte,

pentru că nu ia în considerare dependenţa raportului k_1/k_2 de conţinutul procentual în monomeri, iar pe de altă parte, pentru că nu poate explica o serie de date experimentale acumulate în ultimii ani şi anume: absenţa tendinţei de copolimerizare a unor monomeri activi în homopolimerizare-acetat de vinil/*p*-clorstiren sau acetat de vinil/stiren —, sau cazul *heterocopolimerizării* (copolimerizarea unui sistem format din doi monomeri dintre care unul nepolimerizabil: anhidridă maleică/stiren).

Un fapt important, consemnat aproape simultan de către F. R. Mayo, şi F. Lewis [642]. T. Alfrey şi G. Goldfinger [643] şi F. T. Wall [644] a fost acela că reactivitatea monomerului ce adiţionează este determinată de natura ultimei unităţi fixate la macroradicalul în creştere. Mai mult s-au descoperit numeroase exemple, bine fundamentate, ce dovedesc că reactivitatea unui monomer dat, este funcţie chiar de unităţile mai îndepărtate din lanţul crescător, decît de cea terminală. Autorii menţionaţi, după o serie de presupuneri simplificatoare şi luînd în considerare efectele produse de adiţia ultimei unităţi asupra vitezelor de adiţie, reuşesc să deducă o ecuaţie de compoziţie mai generală. În acest sens se admite că [645]:

1). Ambii monomeri, reacţionează prin acelaşi mecanism bimolecular;

2) Catenele macromoleculare sînt suficient de lungi, astfel că în procesul de creştere, numărul trecerilor de la radicalul $M_1^{\cdot}$ la $M_2^{\cdot}$ este egal cu cel invers, influenţa grupelor finale asupra compoziţiei copolimerului neluîndu-se în considerare. Dacă unui radical iniţiator îi revin doar cîteva unităţi monomere de tip diferit, sînt de aşteptat abateri de la teorie.

3) $\frac{[M_1]}{[M_2]}$ corespunde raportului concentraţiilor monomerului în zona de reacţie. Ecuaţia copolimerizării nu este aplicabilă procedeului în emulsie şi nu poate fi utilizată, în cazul cînd compusul format precipită în timpul reacţiei. Deci caracterul omogen al amestecului de reacţie, prezintă o deosebită importanţă în utilizarea ecuaţiei copolimerizării.

4) Viteza relativă de reacţie a fiecăruia dintre radicali, cu cei doi monomeri, depinde numai de unitatea finală a radicalului, fără să ia în considerare efectul unităţii penultime sau a solventului, deşi s-a demonstrat rolul acestora în determinarea vitezei de reacţie (tabela 108).

5) Toate reacţiile de creştere a lanţului sînt ireversibile. Această presupunere trebuie însă aplicată cu atenţie, căci reacţiile de polimerizare devin reversibile la temperaturi suficient de mari, mai ales la concentraţii mici ale monomerului. Astfel, reacţia de polimerizare a stirenului devine sensibil reversibilă la concentraţii de 0,05 M ale monomerului şi la temperatura de 200°. Polimerii monomerilor disubstituiţi sînt şi mai puţin stabili. În cazul metacrilatului de metil *echilibrul polimerizare — depolimerizare* se instaurează deja la 100° [647], iar pentru α — metilstiren, temperatura limită este de 61 °C [648]. Reversibilitatea la anumite temperaturi, este explicabilă prin adiţia radicalului stabilizat prin rezonanţă la monomerul neconjugat. Astfel, rezonanţa tipului benzilic dispare prin adiţia radicalului stirenului la acetatul de vinil. Reversibilitatea este un factor important în determinarea compoziţiei copolimerilor olefine-bioxid de sulf [649].

Autorii menționați, stabilesc ecuația de compoziție, plecînd de la aceste presupuneri și de la cele 4 reacții tipice de creștere exprimate în schema copolimerizării. Viteza fiecărei etape poate fi reprezentată ca produsul constantei corespunzătoare și concentrațiilor monomerului și radicalului:

$$v_{11} = k_{11}[M_1^{\cdot}][M_1] \qquad [2-526]$$

$$v_{12} = k_{12}[M_1^{\cdot}][M_2] \qquad [2-527]$$

$$v_{21} = k_{21}[M_2^{\cdot}][M_1] \qquad [2-528]$$

$$v_{22} = k_{22}[M_2^{\cdot}][M_2] \qquad [2-529]$$

Deci vitezele dispariției monomerilor M_1 și M_2 prin fixarea lor în copolimer vor fi:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^{\cdot}][M_1] + k_{21}[M_2^{\cdot}][M_1] \qquad [2-530]$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^{\cdot}][M_2] + k_{22}[M_2^{\cdot}][M_2] \qquad [2-531]$$

Aplicînd condițiile sistemului staționar, deci presupunînd că viteza de dispariție a unui radical dat (spre exemplu $M_1^{\cdot}$) este egală cu cea de formare, se poate scrie:

$$k_{21}[M_2^{\cdot}][M_1] = k_{12}[M_1^{\cdot}][M_2] \qquad [2-532]$$

deci fiecare tip de radical polimer, se menține la o anumită concentrație caracteristică, care respectă ecuația [2—532]. Aceasta atestă că, concentrația radicalului polimer cu terminația $[M_1^{\cdot}]$ ce reacționează cu monomerul $[M_2]$ se găsește în echilibru cu cea a macroradicalului terminat prin $M_2^{\cdot}$, care reacționează cu monomerul M_1. În acest caz se poate exprima concentrația radicalului polimer în creștere $M_1^{\cdot}$ funcție de $M_2^{\cdot}$:

$$[M_1^{\cdot}] = \frac{k_{22}[M_1]}{k_{12}[M_2]}[M_2^{\cdot}] \qquad [2-533]$$

Dacă se introduce valoarea $[M_1^{\cdot}] = f[M_2^{\cdot}]$ din ecuația [2—532] în cea rezultînd din împărțirea [2—530] la [2—531]:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^{\cdot}][M_1] + k_{22}[M_2^{\cdot}][M_1]}{k_{12}[M_1^{\cdot}][M_2] + k_{21}[M_2^{\cdot}][M_2]} \qquad [2-534]$$

atunci

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{\frac{k_{11}}{k_{12}}[M_1] + [M_2]}{\frac{k_{21}}{k_{22}}[M_2] + [M_1]} \qquad [2-535]$$

notînd:

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = r_1 \text{ și } \frac{k_{22}}{k_{21}} = r_2$$

ecuaţia [2—535], ia forma:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \qquad [2-536]$$

reprezentînd ecuaţia generală a copolimerilor sub forma sa diferenţială, valabilă pentru orice copolimer format instantaneu, cu o compoziţie instantanee a monomerilor.

După rearanjarea ecuaţiei [2—536] şi înlocuirea valorilor $M_1/M_2 = x$, iar $dM_1/dM_2 = m_1/m_2 = n$, se ajunge la forma:

$$n = \frac{r_1 x + 1}{(r_2/x) + 1} \qquad [2-537]$$

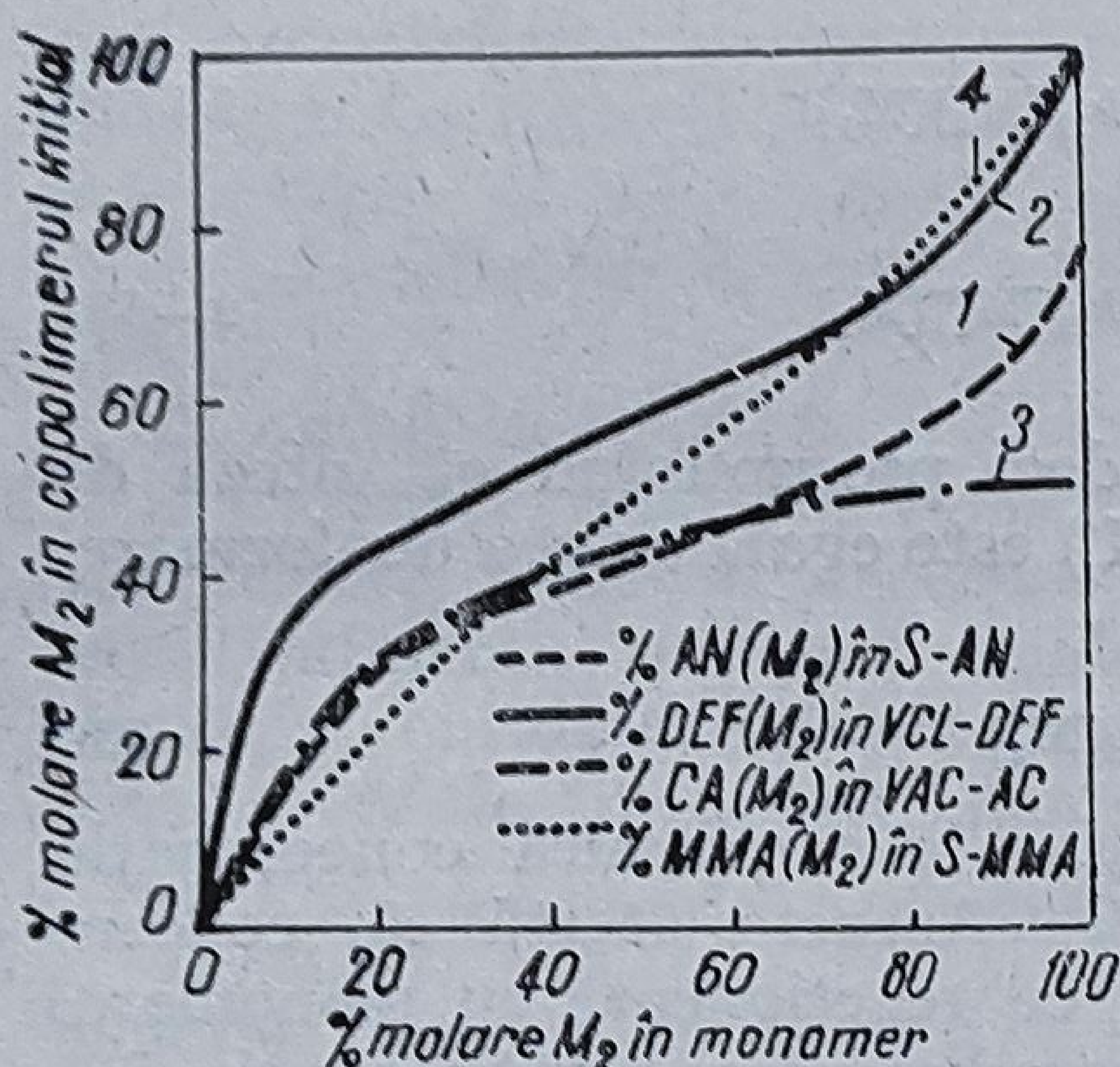


Fig. 112 Copolimerizarea sistemelor: 1-dietilfumarat (DEF), acid crotonic (AC), nitril acrilic (NA), acetat de vinil (VAc) stiren (S), metacrilat de metil (MMA), clorură de vinil (ClV) [153]

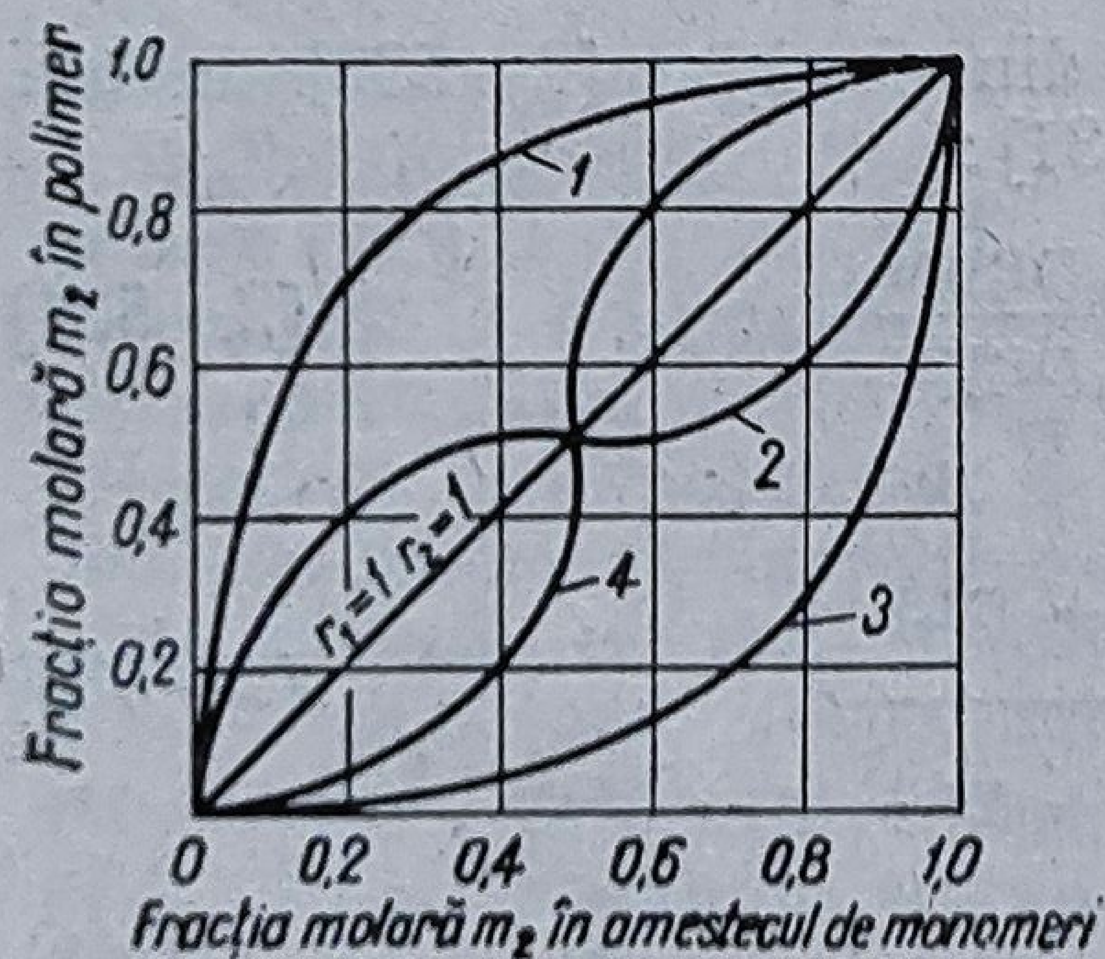


Fig. 113 Reprezentarea grafică a compoziţiei unui copolimer pentru diferite valori ale constantelor r_1 şi r_2 [333]

Această ecuaţie, mai completă decît cea iniţial prezentată de F. T. Wall are avantajul că descrie procesele de copolimerizare azeotropă, luînd în considerare efectul ultimei unităţi a catenei în creştere. În figura 112 sînt reprezentate, cîteva cazuri tipice de copolimerizare.

Rapoartele $k_{11}/k_{12} = r_1$ şi $k_{22}/k_{21} = r_2$ reprezintă activitatea relativă a radicalilor $M_1^{\bullet}$, respectiv $M_2^{\bullet}$, în raport cu ambii monomeri; ele sînt mărimi constante pentru sistemul şi temperatura dată. În figurile 113 şi 114 se redau cîteva curbe, referitoare la compoziţia copolimerilor în funcţie de diferite valori ale lui r_1 şi r_2. Curba 1 din figura 114, s-a trasat, pentru cazul în care $r_1 = 0{,}1$ şi $r_2 = 10$, deci cînd monomerul M_2 este mai activ decît M_1, faţă de ambele tipuri de macroradicali în creştere. Curba 2, reprezintă cazul în care $r_1 = r_2 < 1$. Aceasta înseamnă că în reacţia cu radicalul liber de tipul M_1, monomerul M_2 este mai reactiv, în timp ce pentru reacţia cu M_2, monomerul M_1 este mai reactiv ca M_2. Pentru această condiţie, curba de compoziţie se intersectează cu dreapta ce trece prin origine formînd un unghi de 45°, ceea ce arată, că există un raport al componentelor pentru care se formează un copolimer azeotrop. Curba 3, reprezintă cazul invers, celui dat de curba 1, deci $r_1 = 10$ şi $r_2 = 0{,}1$, respec-

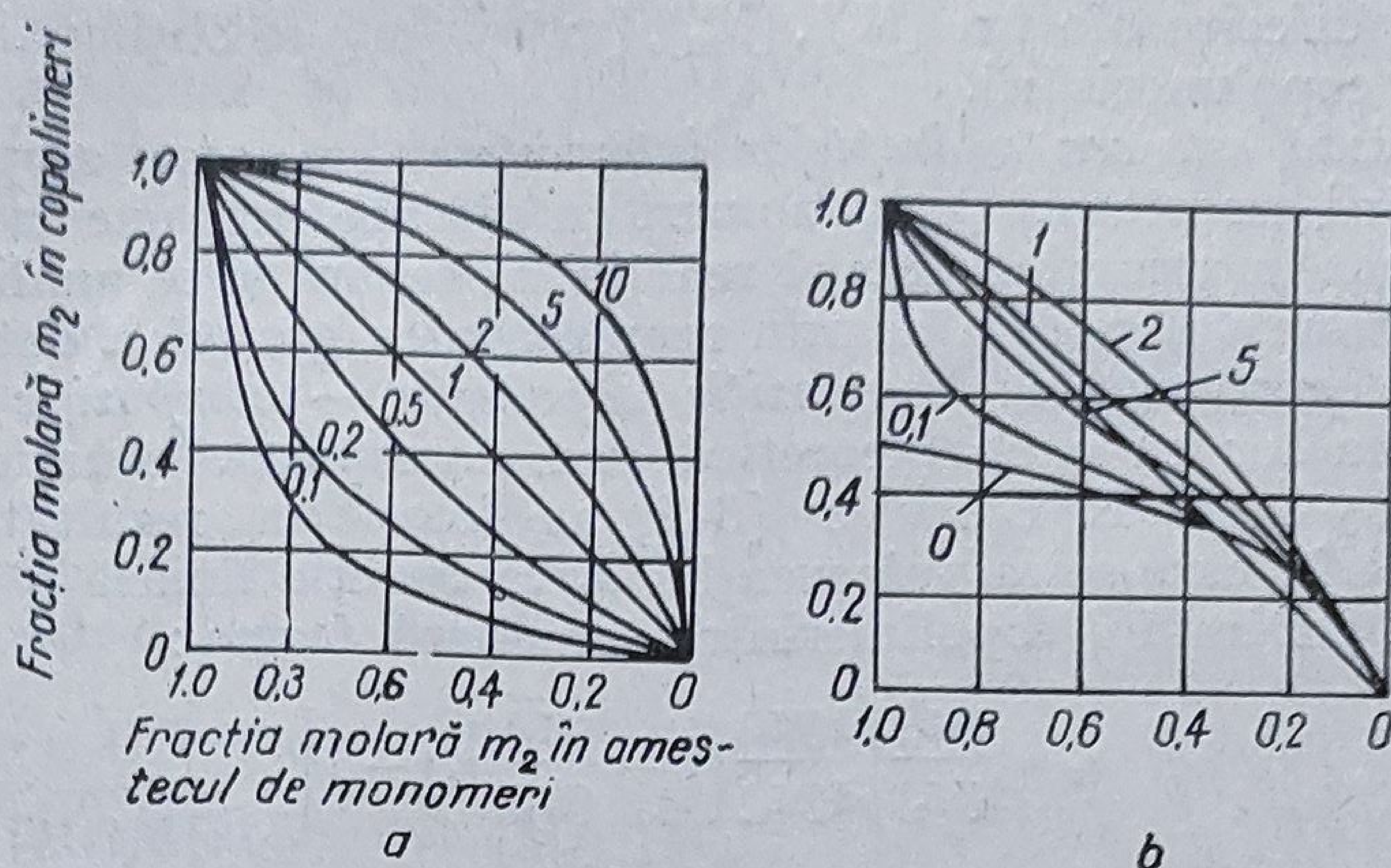


Fig. 114 Compoziția copolimerului, funcție de compoziția amestecului inițial de monomeri: a — cazul ideal și diferite valori ale constantei r_1; b — pentru r_2 = const. și r_1, avînd valorile indicate pe grafic [333]

tiv $r_1 > 1$ și $r_2 < 1$. În sfîrșit, curba 4, se referă la $r_1 = r_2 = 7{,}4$, respectiv $r_1 = r_2 > 1$.

În baza a numeroase date experimentale, s-a realizat o generalizare empirică, conform căreia produsul activităților relative $(r_1 . r_2)$ este întotdeauna egal sau mai mic ca unitatea $(1/r_1 \geqslant r_2)$.

Copolimerul format în stadiul inițial al procesului nu se caracterizează prin aceeași compoziție chimică ca amestecul de comonomeri. O compoziție unitară a copolimerului este posibilă numai dacă se respectă următoarea condiție:

$$\frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} = 1 \qquad [2-538]$$

și numai în cazul special, în care $r_1 = r_2 = 1$ — compoziția produsului inițial este identică cu cea a amestecului de monomeri din care s-a format pentru toate concentrațiile $[M_1]$ și $[M_2]$. Cînd condiția [2—538] nu este îndeplinită, produsul de reacție în stadiul inițial este mai bogat în comonomerul mai activ, deci care se consumă mai repede; iar copolimerul format final, deci la o conversie mai mare, este mai bogat în componenta mai puțin activă. Rezultă că produsele de reacție se caracterizează prin compoziții chimice diferite.

Scopul principal al studiului copolimerizării, este determinarea valorilor r_1 și r_2, pentru diferite perechi monomere, urmărind prezicerea compoziției chimice a produselor de reacție.

O primă cale este determinarea valorilor r_1 și r_2 din ecuația de compoziție [2—537], care conține $[M_1]$, $[M_2]$, $[m_1]$, $[m_2]$ (concentrațiile molare ale monomerilor în copolimerul format instantaneu) și cele două necunoscute r_1 și r_2. Prin rezolvarea de două ori a acestei ecuații pentru

două valori diferite ale lui $[M_1]$, $[M_2]$, $[m_1]$ şi $[m_2]$ se obţin valorile pentru constantele copolimerizării.

O altă metodă este cea a dreptelor intersectate. În acest scop, se supun copolimerizării amestecuri de monomeri cu diferite rapoarte molare. Copolimerul format în primul stadiu al reacţiei se separă şi se analizează.

Cele mai bune valori rezultă prin reprezentarea grafică a datelor experimentale în coordonatele: *compoziţie copolimer — compoziţie comonomer* şi compararea lor cu curba teoretică care corespunde ecuaţiei [2—537].

F. R. Mayo şi F. Lewis [642] au folosit cu rezultate satisfăcătoare metoda în care se ia valoarea lui r_2 ca funcţie liniară a lui r_1, utilizînd ecuaţia generală a copolimerizării scrisă sub forma:

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]}\left[\frac{d[M_2]}{d[M_1]}\left(1 + \frac{[M_1]}{[M_2]}\,r_1\right) - 1\right] \qquad [2-539]$$

sau

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]}\left[\frac{[m_2]}{[m_1]}\left(1 + \frac{[M_1]}{[M_2]}\,r_1\right) - 1\right] \qquad [2-540]$$

Fiecare pereche de valori $d[M_1]$, $d[M_2]$ şi $[M_1]$, $[M_2]$, din aceste ecuaţii reprezintă o dreaptă determinată de r_1 şi r_2. Fiecare experienţă va furniza deci un segment de dreaptă, iar punctul de intersecţie a două determinări succesive va da valorile r_1 şi r_2 pentru sistemul cercetat. Intersecţia diferitelor segmente de dreaptă se realizează în genere astfel încît ele definesc o suprafaţă oarecare, reprezentînd măsura erorilor experimentale (Fig. 115).

Această metodă, avînd la bază forma diferenţială a ecuaţiei de compoziţie a copolimerilor nu poate fi aplicată decît la reacţii conduse în domeniul conversiilor foarte mici (1—3%).

Constantele de activitate se mai pot determina şi prin metoda integrării ecuaţiei [2—536], care conduce la expresia:

$$\lg\frac{[M_2]}{[M_2]_0} = \frac{r_2}{1-r_2}\lg\frac{[M_1][M_2]_0}{[M_2][M_1]_0} - \frac{1-r_1r_2}{(1-r_1)(1-r_2)}\lg\frac{(r_1-1)M_1/M_2 - r_2 + 1}{(r_1-1)[M_1]_0/[M_2]_0 - r_2 + 1} \qquad [2-540]$$

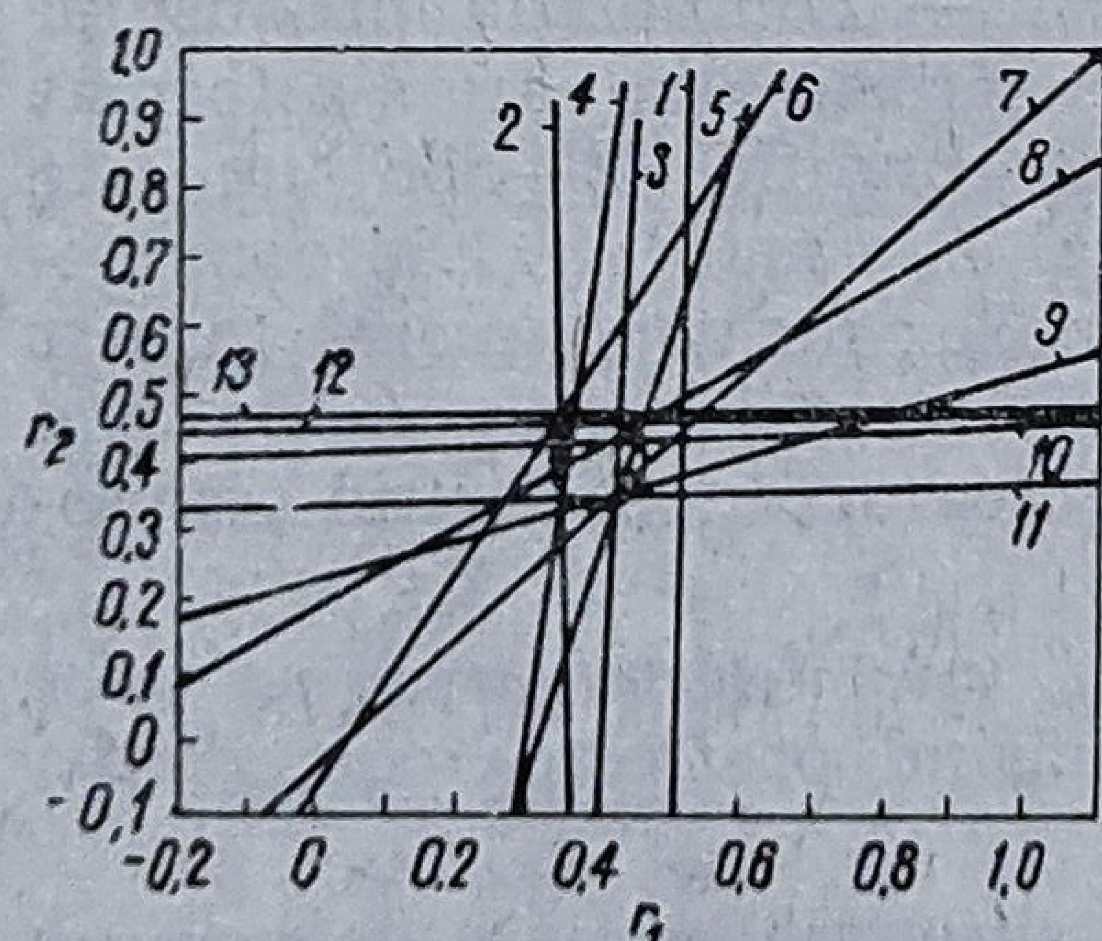


Fig. 115 Determinarea constantelor r_1 şi r_2 prin metoda dreptelor intersectate [643]

unde $[M_1]_0$, $[M_2]_0$, — concentraţiile molare iniţiale ale celor doi monomeri;

$[M_1]$ şi $[M_2]$ — concentraţiile monomerilor nereacţionaţi la un moment al copolimerizării.

Ecuaţia [2—540] poate fi scrisă şi sub forma:

$$r_2 = \frac{\lg\frac{[M_2]_0}{[M_2]} - \frac{1}{p}\lg\frac{1-p[M_1]/[M_2]}{1-p[M_1]_0/[M_2]_0}}{\lg\frac{[M_1]_0}{[M_1]} + \lg\frac{1-p[M_1]/[M_2]}{1-p[M_1]/[M_2]_0}} \qquad [2-541]$$

în care: $p = (1-r_1)/(1-r_2)$ [2—542]

Reprezentarea grafică a ecuației [2—541] se face în coordonate r_1 (pe ordonată) și r_2 (pe abscisă), fiecare experiență furnizînd o dreaptă. Prin intersecția unui număr de drepte, egal cu numărul experiențelor se determină valorile r_1 și r_2. Erorile se deduc din mărimea suprafeței formate de intersecțiile dreptelor (Fig. 116).

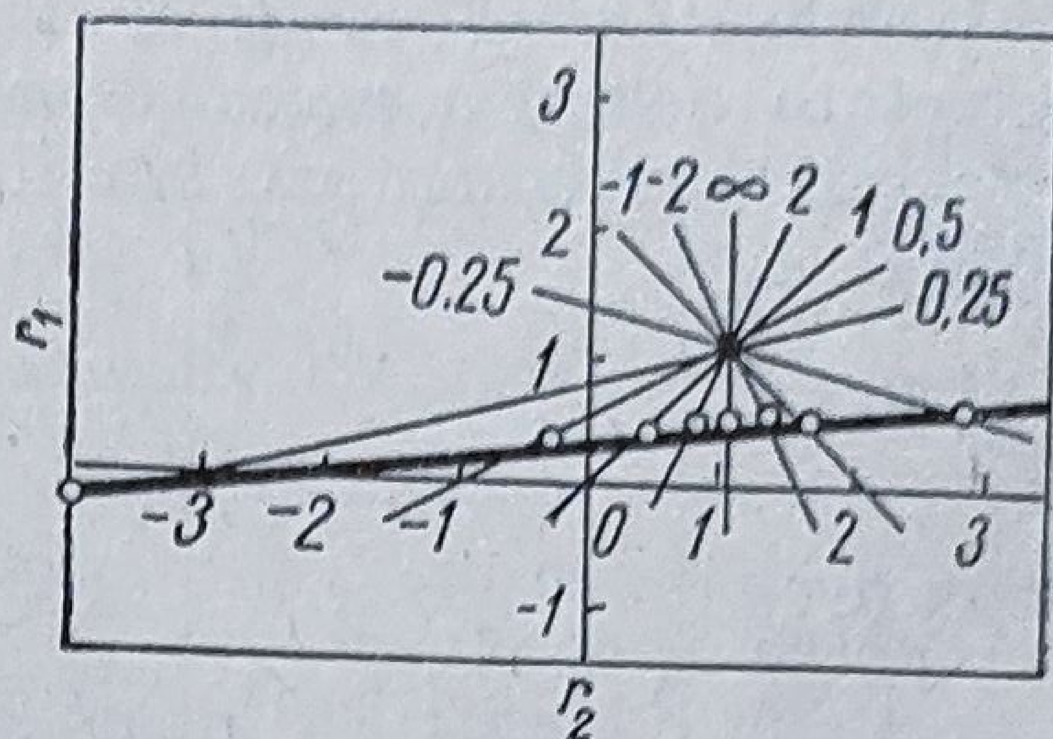


Fig. 116 Determinarea constantelor r_1 și r_2 prin metoda integrării [643]

M. Fineman și S. D. Ross [654] exprimă ecuația generală de compoziție a polimerilor într-o formă liniară de tipul:

$$(n-1)/x = r_1 - (n/x^2)r_2 \qquad [2-543]$$

unde $n = d[M_1]/d[M_2]$; $x = [M_1]/[M_2]$.

Membrul stîng al relației și conținutul parantezei membrului drept se calculează din datele fiecărei experiențe. Se reprezintă grafic dependența $\frac{(n-1)}{x}$ de n/x^2 și prin punctele obținute se trasează dreapta cea mai potrivită cu ajutorul metodei celor mai mici pătrate. Punctul de intersecție și panta dreptei determină valorile r_1 și r_2 (Fig. 117).

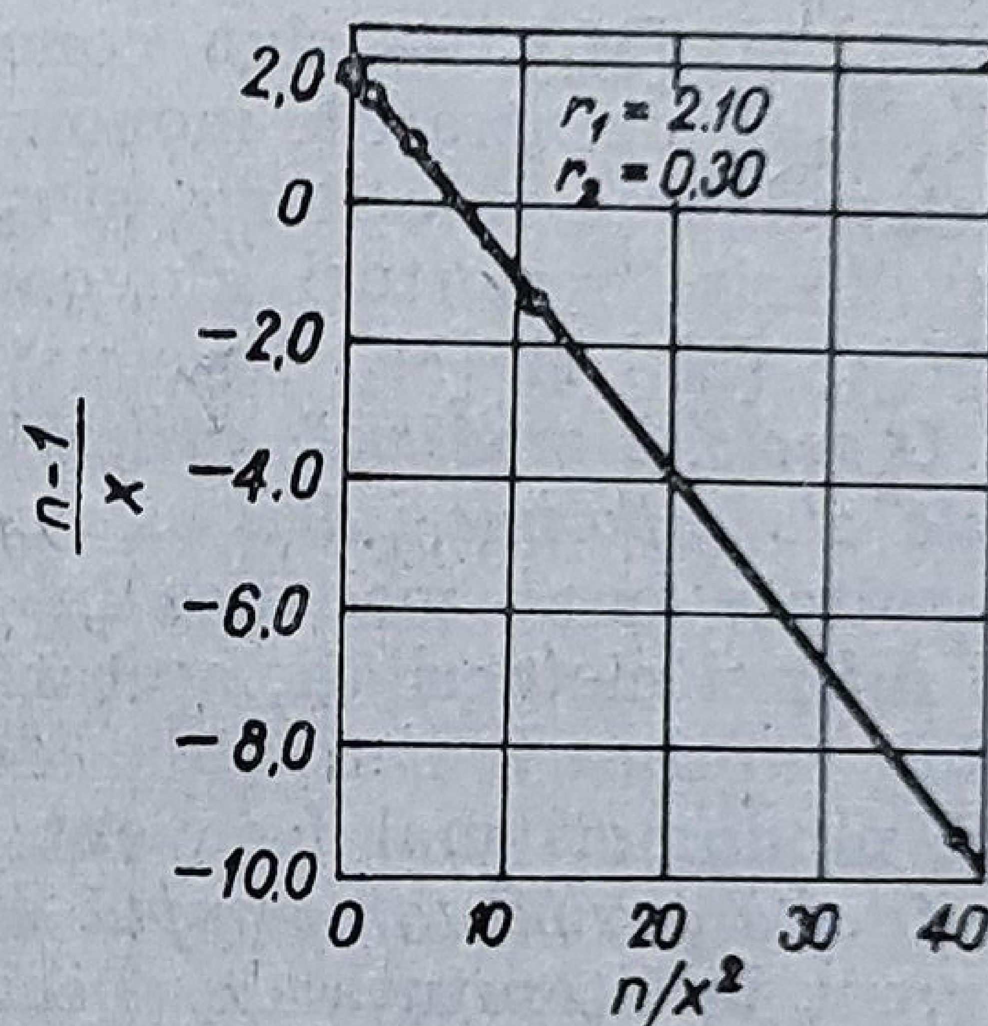


Fig. 117 Determinarea constantelor r_1 și r_2 prin metoda Fineman-Ross [655]

Determinarea constantelor de activitate prin metoda grafică. Aplicînd metoda integrării prin rezolvarea ecuației [2—541], pentru anumite valori ale lui p, se obțin și soluții imaginare. Reprezentarea grafică a acestei ecuații, este complicată din cauza dificultăților ce apar la selectarea valorilor p și a faptului că ea nu dă dependența funcțională dintre mărimile r_1 și r_2. Din ecuația [2—542] se observă că mărimea p este constantă, fiind determinată de r_1 și r_2. De asemenea, ea reprezentînd raportul molar dintre componentele M_2/M_1, pentru copolimerizarea azeotropă va avea un sens fizic determinat. Rezultă că mărimea $p>0$ cînd r_1 și r_2 au valori mai mari sau mai mici ca unu (posibilitățile copolimerizării azeotrope); valori negative ale acestui parametru, indică alte compoziții decît cele azeotrope. Pentru determinarea lui p este suficientă utilizarea datelor provenind din experiențele efectuate pentru stabilirea ecuației [2—541]. Reprezentarea grafică în sistemul de coordonate: $[M_1]_0$, $\frac{[M_1]}{[M_1]_0}$, în care $[M_1]$ este procentul molar al aceluiași monomer în copolimer, permite determinarea posibilității de coincidență a compoziției amestecului inițial cu cea a copolimerului $\frac{[M_1]}{[M_1]_0} = 1$.

A. Abkin şi S. S. Medvedev [655], *elaborează*, pentru sistemele cercetate de ei, *o metodă simplă de calcul a constantelor* folosind ecuaţia integrală aproximativă stabilită de C. Walling şi E. R. Briggs [656]:

$$\frac{[M_1]}{[M_1]_0} = \frac{[M_2]^k}{[M_2]_0} \quad [2-544]$$

în care:

$$k = \frac{\frac{r_1 [M_1]_0}{[M_2]_0} + 1}{r_2 + \frac{[M_1]_0}{[M_2]_0}} \quad [2-545]$$

$[M_1]_0$ şi $[M_2]_0$ — sînt concentraţiile iniţiale ale monomerilor, iar $[M_1]$ şi $[M_2]$ concentraţiile monomerilor la un moment dat. În acest caz, pentru determinarea valorilor r_1 şi r_2, se impune efectuarea unei serii de experienţe la diferite raporturi ale componentelor. Prin înlocuirea valorilor $[M_1]_0$, $[M_2]_0$, $[M_1]$ şi $[M_2]$ în ecuaţia [2—544] rezultă k.

O metodă modernă, utilizată curent la determinarea constantelor de activitate ale copolimerizării este cea a rezonanţei magnetice nucleare, care a dat rezultate bune mai ales în cazul sistemelor formate din acrilat de metil şi diferiţi metacrilaţi, acetat sau clorură de vinil [659, 660]. În tabela 109 sînt cuprinse constantele de copolimerizare aparţinînd cîtorva perechi de monomeri mai frecvent utilizate.

O altă posibilitate simplă de calcul a constantelor copolimerizării propusă recent în literatura de specialitate [659] *este cea analitică*, avînd la bază *metoda liniarizării* prin utilizarea ecuaţiilor simetrice, pornind de la ecuaţiile lui F. R. Mayo şi F. Lewis şi ale lui Fineman şi Ross.

Pentru a lua în considerare în egală măsură contribuţia datelor experimentale la determinarea valorilor r_1 şi r_2, este necesară în primul rînd găsirea ecuaţiilor ce leagă aceste mărimi, simetrice în raport cu r_1 şi r_2. Pornind de la ecuaţia lui Fineman-Ross scrisă sub formele:

$$x - \frac{1}{n} = \frac{x}{n} \cdot r_1 - r_2 \quad [2-546]$$

sau

$$\frac{1}{x} - n = \frac{n}{x} r_2 - r_1 \quad [2-547]$$

unde $n = m_1[M_2]/m_2[M_1]$; $x = [M_1]/[M_2]$; întrucît ecuaţia [2—546] trece în [2—547] multiplicîndu-se cu n/x şi invers, [2—547] se transcrie în [2—546] multiplicînd cu x/n, este evident că înmulţind [2—546] cu $\sqrt{n/x}$, iar [2—547] cu $\sqrt{x/n}$, va rezulta expresia

$$\sqrt{nx} - \frac{1}{\sqrt{nx}} = r_1 \sqrt{\frac{x}{n}} - r_2 \sqrt{\frac{n}{x}} \quad [2-548]$$

Tabela 109

Reactivitățile relative ale cîtorva perechi de monomeri [657]

M_1	M_2	r_1	r_2	t°C	Obs.
1	2	3	4	5	6
Nitril acrilic	α-Acetostiren	0,08 ±0,01	0,4 ±0,05	75	
	Clorură de alil	5,5	—	60	
	Clorură de alil	3,0 ±0,2	0,05 ±0,01	60	
	Butadienă	0,0 ±0,04	0,35 ±0,08	50	
	Butadienă	0,05 ±0,01	0,35 ±0,01	50	a
	Butadienă	0,0	0,46 ±0,03	50	a
	Cloropren	0,01 ±0,01	6,07 ±0,53	50	
	Fumarat de dietil	8	0	60	b,c
	Maleat de dietil	12	0	60	b,c
	2,5 diclorstiren	0,26 ±0,02	0,09 ±0,02	41,5	
	2,5 diclorstiren	0,22 ±0,05	0,07 ±0,05	65	
	2,5 diclorstiren	0,25 ±0,11	0,07 ±0,06	86,5	
	Difenilacetilenă	13,6 ±1,0	0	60	c
	Hexină—1	5,4 ±0,3	0	60	c
	Hexină—2	12,2 ±2,4	0	60	c
	Izopren	0,03 ±0,03	0,45 ±0,05	50	
	Anhidridă maleică	6	0	60	b, c
	α-Metil stiren	0,06 ±0,02	0,1 ±0,02	75	
	α-Cloracrilat de metil	0,15 ±15%	2,0 ±15%	70	
	Metil vinil cetonă	0,61 ±0,04	1,78 ±0,22	60	
	Fenilacetilenă	0,28 ±0,03	0,33 ±0,05	60	
	Tetracloretilenă	470	0	60	b, c
	Tricloretenă	67	0	60	b, c
	Acetat de vinil	4,05 ±0,3	0,061±0,013	60	
	Acetat de vinil	6 ±2	0,02 ±0,02	60	
	Acetat de vinil	6,0 ±15%	0,07 ±15%	70	
	Benzoat de vinil	5,0 ±0,05	0,05 ±0,05	75	
	Clorură de vinil	3,28 ±0,06	0,02 ±0,02	60	
	Clorură de vinil	3,7	0,074	50	
	Vinil etil eter	5	0	60	b, c
	Vinil 2-etil hexanat	12 ± 2	0,01 ±0,01	50	
Nitril acrilic	Formiat de vinil	300 ±0,05	0,04 ±0,005	60	
	Clorură de viniliden	0,91 ±0,10	0,37 ±0,10	60	
Butadienă	p-Clorstiren	1,07	0,42	50	a
	1-cian 1,3 butadienă	0	1,70	50	
	2,5-Diclorstiren	0,65 ±0,1	0,2 ±0,04	70	
	2,5-Diclorstiren	0,46 ±0,1	0,46 ±0,01	50	a
Acrilat de cloretil	Acetat de alil	5,5 ±0,1	0	60	c
	Acrilat de metil	0,9 ±0,1	0,9 ±0,1	60	
	Acetat de metalil	4 ±1	0	60	c
Cloropren	Butadienă	3,41 ±0,07	0,059±0,015	50	
	Izopren	3,65 ±0,11	0,133±0,025	50	
o-Clorstiren	Anetol	0,03 ±0,005	18 ±3	0	d
	Anetol	22, ±8	0 ±0,01	70	
	Inden	3,5 ±15%	0	70	
	Acid metacrilic	0,12 ±15%	0,7 ±15%	70	
p-Clorstiren	*p*-Metoxistiren	0,86 ±0,08	0,58 ±0,03	60	
	p-Metilstiren	1,15 ±0,05	0,61 ±0,03	60	
	p-Nitrostiren	0,70 ±0,08	0,91 ±0,37	60	

Tabela 109 (continuare)

1	2	3	4	5	6
Acrilat de etil	Clorură de alil	2,3	0,48 ±0,05	70	
Anhidridă maleică	Acetat de alil	0,13	0,0075	30	
	Acetat de alil	+0,13	+0,0075	38,5	
	Izostilben	0,08 ±0,08	0,07 ±0,07	60	
	Stilben	0,03 ±0,03	0,03 ±0,03	60	
Acrilat de metil	Acetat de alil	5	0	60	b, c
	2,5 Diclorstiren	0,15	4	70	
	Difenilacetilenă	55 ±5	0	60	c
	Hexină—1	11,2 ±2	0	60	c
	Hexenă—1	8,5 ±2	0	60	c
	Anhidridă maleică	2,5	0	60	b, c
Acrilat de metil	Anhidridă maleică	2,5	0	60	b, c
Acrilat de metil	Anhidridă maleică	2,8 ±0,05	0,02	75	
	Metilvinilsulfură	0,35	0,05	60	
	Fenilacetilenă	0,02 ±0,02	0,27 ±0,04	60	
	Tetracloretilenă	200	0	60	b, c
	Tricloretilenă	33	0	60	
	Acetat de vinil	9 ±2,5	0,1 ±0,1	60	
	Clorură de vinil	5	—	60	
	Clorură de vinil	9,0	0,083	50	
	Viniletileter	3,3	0	60	
	Clorură de viniliden	1	1	70	
Metacrilat de metil	Nitril acrilic	1,35 ±0,1	0,18 ±0,10	60	
	Acetat de alil	23	0	60	b, c
	Clorură de alil	50	0	60	b, c
	Cloracetat de alil	50	0	60	c
	m-bromstiren	0,48 ±0,02	1,17 ±0,25	60	
	p-bromstiren	0,395±0,08	1,10 ±0,25	60	
	Butadienă	0,25 ±0,03	0,75 ±0,05	90	
	m-clorstiren	0,47 ±0,075	0,91 ±0,11	60	
	o-clorstiren	0,50 ±0,03	1,37 ±0,1	60	
	p-clorstiren	0,415±0,02	0,89 ±0,05	60	
	p-clorstiren	0,4 ±0,2	— —	30—40	
	p-cianostiren	0,22 ±0,2	1,41 ±0,13	60	
	1,2-dicloropren 2	5,5 ±0,8	0,017±0,003	70	
	2,5-diclorstiren	0,44	2,25	70	
	Maleat de dietil	20	0	60	b, c
	p-dimetilaminostiren	0,205±0,02	0,11 ±0,02	60	
	p-iodstiren	0,310±0,03	0,95 ±0,20	60	
Metacrilat de metil	Acetat de izopropenil	30	0,017	75	
	Anhidridă maleică	6,7 ±0,2	0,02	75	
	Metacrilonitril	0,67 ±0,1	0,65 ±0,06	60	
	Acetat de metalil	10	0	60	b, c
	Clorură de metalil	7,7	0	60	b, c
	p-metoxistiren	0,29 ±0,03	0,32 ±0,05	60	
	α-cloracrilat de metil	0,3 ±15%	1,2 ±15%	70	
	α-metilstiren	0,50 ±0,03	0,04 ±0,01	60	
	m-metilstiren	0,53 ± 0,025	0,49 ± 0,02	60	
	p-metilstiren	0,405±0,025	0,44 ±0,02	60	
	Pentaclorstiren	4,0 ±0,4	0,35 ±0,05	70	
	Stiren	0,46 ±0,026	0,52 ±0,026	60	

Tabela 109 (continuare)

1	2	3	4	5	6
	Tricloretilenă	100	0	60	b, c
	Acetat de vinil	20 ±3	0,015±0,015	60	
	Vinil carbazol	2,0 ±0,3	0,20 ±0,03	70	
	Clorură de vinil	12,5	0	60	b, c
	Clorură de vinil	10	0,1	70	
	Clorură de viniliden	2,53 ±0,01	0,24 ±0,03	60	
	2-vinilpiridină	0,395±0,025	0,86 ±0,06	60	
	2-vinilpiridină	0,33 ±15%	0,70 ±15%	70	
α-Metil-	2,5-diclorstiren	0,14	3	70	
stiren	Metacrilonitril	0,12 ±0,02	0,35 ±0,02	80	
Metilvinil-	2,5-diclorstiren	0,5	2,0	70	
cetonă	Clorură de vinil	8,3	0,10	70	
Stiren	Clorură de viniliden	1,8	0,55	70	
	Acid acrilic	0,22	0,35	70	
	Acid acrilic	0,15 ±0,01	0,25 ±0,02	60	
	Acrilonitril	0,41 ±0,08	0,04 ±0,04	60	
	Acrilonitril	0,41 ±0,08	0,03 ±0,03	75	
	Acrilonitril	0,37 ±0,02	0,05 ±0,02	50	
Stiren	Acrilonitril	0,52 ±0,04	0,03 ±0,03	67—80	a
	Acrilonitril	0,38 ±0,03	0,05 ±0,02	41,5	
	Acrilonitril	0,45 ±0,03	0,02 ±0,02	65	
	Acrilonitril	0,47 ±0,03	0,02 ±0,02	86,5	
	Acetat de alil	90	0,01	60	
	Clorură de alil	31,5 ±4	0,016±0,016	70	
	m-bromstiren	0,55 ±0,33	1,05 ±0,21	60	
	p-bromstiren	0,695±0,02	0,99 ±0,07	60	
	Butadienă	0,78 ±0,01	1,39 ±0,03	60	
	Butadienă	0,23 ±0,07	1,48 ±0,08	50	
	Butadienă	0,5 ±0,1	1,4 ±0,2	50	a
	n-butilvinilsulfonat	2,0 ±0,5	0,10 ±0,05	90	
	β-cloretilacrilat	0,54 ±0,01	0,10 ±0,01	60	
	Cloropren	0,05 ±0,02	7 ±2	70	
	Cloropren	0,00	6,3 ±0,1	50	
	Cloropren	15,6	0,24	−18	d
	m-clorstiren	0,64 ±0,05	1,09 ±0,23	60	
	o-clorstiren	0,56 ±0,03	1,64 ±0,07	60	
	p-clorstiren	0,74 ±0,025	1,024±0,05	60	
	p-clorstiren	0,816±0,03	1,042±0,05	131	
	p-clorstiren	0,74 ±0,025	1,024±0,05	60	
	Anhidrida citraconică	0,15 ±0,02	0,01 ±0,01	60	
	p-cianstiren	0,28 ±0,025	1,16 ±0,13	60	
	Cis Dicloretenă	210 ±15	0	60	c
	Cis Dicloretenă	50 −100	0	68	
	Trans-dicloretenă	37 ±3	0	60	
	Trans-dicloretenă	cca 11	0	68	
	1,2 Dicloropren 2	5 ±0,08	0,06 ±0,01	70	
	2,5 Diclorstiren	0,2	0,8	70	
	2,5 Diclorstiren	0,29	2,2	70	
Stiren	2,5 Diclorstiren	0,30	1,8	70	
	2,5 Diclorstiren	2,23	2,2	70	
	2,5 Diclorstiren	0,31	1,9	70	
	2,5 Diclorstiren	0,18 ±0,07	0,25 ±0,09	41,5	
	2,5 Diclorstiren	0,32 ±0,06	0,08 ±0,05	65	

Tabela 109 (continuare)

1	2	3	4	5	6
	2,5 Diclorstiren	0,40 ±0,03	0,05 ±0,03	86,5	
	Dietilclormaleat	2,5	0	70	
	Dietilfumarat	0,30 ±0,02	0,070±0,007	60	
	Dietilfumarat	0,400±0,02	0,0905±0,007	131	
	Dietilmaleat	5	0,0	70	
	Dietilmaleat	6,52 ±0,50	0,005±0,01	60	
	Dietilmaleat	5,48 ±0,56	0	131	
	p-dietilaminostiren	1,015±0,06	0,84 ±0,05	60	c
	Dietilfumarat	0,21 ±0,02	0,025±0,015	60	
	Dimetilfumarat	8,5 ±0,2	0,03 ±0,01	60	
	Dimetilmaleat	0,18 ±0,1	0,25 ±0,10	60	
	Fumarat acid de etil	0,13 ±0,01	0,035±0,01	60	
	Maleat acid de etil	0,19 ±0,03	0	70	
	Fumaronitril	domeniu larg	0	70	
	Hexaclorbutadienă	0,62 ±0,05	1,09 ±0,30	60	
	p-iodstiren	1,38 ±0,54	2,05 ±0,45	50	
	Izopren	0,3	0,2	70	
	Acid itaconic	0,01	0	60	
	Anhidridă maleică	0,042±0,008	0	80	
	Anhidridă maleică	0,19 ±0,01	0	60	
	Maleonitril	0,15 ±0,01	0,7 ±0,05	60	
	Acid metacrilic	0,25 ±0,02	0,25 ±0,02	80	
	Metacrilonitril	0,30 ±0,10	0,16 ±0,06	60	
	Metacrilonitril	71 ±10	0	60	b, c
Stiren	Clorură de metalil	22	0	60	b, c
	p-metoxistiren	1,16 ±0,09	0,82 ±0,07	60	
	Acrilat de metil	0,75 ±0,07	0,18 ±0,02	60	
	Acrilat de metil	0,75 ±0,1	0,20 ±0,05	70	
	Acrilat de metil	0,825±0,07	0,238±0,02	131	
	α-cloracrilat de metil	0,25	0,30	70	
	Metacrilat de metil	0,52 ±0,026	0,46 ±0,026	60	
	Metacrilat de metil	0,590±0,026	0,536±0,026	131	
	Metil vinil cetonă	0,29 ±0,04	0,35 ±0,02	60	
	Metil vinil sulfură	5,11	0,11	60	
	Metil vinil sulfonă	2,0	0	60	
	p-nitrostiren	0,19 ±0,02	0,15 ±0,20	60	
	Pentaclorstiren	1,31 ±0,2	0,10 ±0,02	70	
	Tetracloretilenă	185 ±20	0	60	c
	Tricloretilenă	16 ±2	0,0	60	
	Acetat de vinil	55 ±10	0,01 ±0,01	60	
	Vinil carbazol	5,5 ±0,8	0,012±0,002	70	
	Clorură de vinil	17 ±3	0,02	60	
	Clorură de vinil	35	0,067	50	
	Clorură de vinil	35	0,077	50	a
	Vinil etil eter	90 ±20	0	60	c
	Clorură de viniliden	1,85 ±0,05	0,085±0,010	60	
	Clorură de viniliden	2,0 ±0,1	0,14 ±0,05	60	
	2-vinilpiridină	0,55 ±0,025	1,135±0,08	60	
	4-vinilpiridină	0,62 ±0,02	0,52 ±0,06	80	
	2-viniltiofen	0,35 ±0,025	3,10 ±0,45	60	
Acetat de vinil	Acid acrilic	0,1	2	70	
	Acetat de alil	0,60 ±0,15	0,45 ±0,15	60	
	Clorură de alil	0,7	0,67	68	

Tabela 109 (continuare)

1	2	3	4	5	6
Acetat de vinil	Acid crotonic	0,33	0	68	
	Cis-dicloretilenă	6,3 ±0,2	0,018±0,003	60	
	Cis-dicloretilenă	2,8	0	68	
	Trans-dicloretilenă	0,67	0	68	
	Trans-dicloretilenă	0,99 ±0,02	0,086±0,01	60	
	1,1 diclor 2,2 difluoretilenă	0,6 ±15%	0 ±15%	70	
	2,5 diclorstiren	<0,04	—	70	
	Dietilfumarat	0,011±0,001	0,444±0,003	60	
	Dietilmaleat	0,17 ±0,01	0,043±0,005	60	
	Acetat de izopropenil	1,0	1,0	75	
	Anhidridă maleică	0,055±0,015	0,003	75	
	Acid metacrilic	0,01	20	70	
	Metacrilonitril	0,01 ±0,01	12, ±2	70	
	Metilvinilsulfonă	0,29	0,35	60	
	Tetracloretenă	6,8 ±0,5	0	60	
	Tetracloretenă	5	0	68	
	Tricloretenă	0,66 ±0,04	0,01 ±0,01	60	
	Tricloretenă	0,67	0	68	
	Bromură de vinil	0,35 ±0,09	4,5 ±1,2	60	
	Vinil etil eter	3,0 ±0,1	—	60	c
	Clorură de viniliden	0,1	6	68	
	Clorură de viniliden	0,0 ±0,03	3,6 ±0,5	60	d
Vinil carbazol	Clorură de alil		0	70	
	1,2 dicloropren 2		0	70	
	2,5 diclorstiren	0,016±0,002	8 ±0,5	70	
Clorură de vinil	Acetat de alil	1,2	—	40	
	Dietilfumarat	0,12 ±0,01	0,47 ±0,05	60	
	Dietilmaleat	0,77 ±0,03	0,009±0,003	60	
	Dietilmaleat	0,9 ±15%	0 ±15%	70	
Clorură de vinil	Maleat de dioctil	0,5	0	68	
	Izobutenă	2,05 ±0,3	0,08 ±0,1	60	
	Acetat de izopropenil	2,2	0,25	65	
	Anhidridă maleică	0,29 ±0,07	0,008	75	
	Acrilat de metil	0,08	9,0	70	
	Metacrilat de metil	0,1	10	68	
	Pentenă—1	0,5	—	68	
	t-butiletenă	5 ±15%	0,0	70	
	Acetat de vinil	2,1	0,3	68	
	Acetat de vinil	1,68 ±0,08	0,23 ±0,02	60	
	Vinilizobutil eter	2,0 ±0,2	0,02 ±0,01	50	
Clorură de viniliden	Acetat de alil	6,6	0	60	b, c
	Clorură de alil	3,8	0,26	68	
	Clorură de alil	4,5	0	60	c
	Crotonat de *n*-butil	33	0	70	
	Metacrilat de *n*-butil	0,35	0,22	70	
	Vinil sulfonat de *n*-butil	7,5 ±0,6	0,065±0,007	80	
	Cumarină	17	0	70	
	Aldehidă crotonică	35 ±5	0	70	
	Acid crotonic	5,0	0,065±0,005	60	
	Dialilftalat	12,2 ±2	0,2	70	
	Dietilfumarat	12,5	0,046±0,015	60	
	Dietilmaleat	0,35	—	60	
	Metacrilat de etil	2,6	0,22	68	

Tabela 109 (continuare)

1	2	3	4	5	6
	Alcool 4 hidroabietic	0,4 ±15%	0	70	
	Inden	1,5	0,33 ±15%	70	b, c
	Izobuten	9	0	60	b, c
	Anhidridă maleică	0,15 ±15%	0	60	
	Acid metacrilic	2,4	3,0 ±15%	70	b, c
	Clorură de metalil	1,1	0	60	b, c
	Metilizopropenil cetonă	0,15 ±0,02	4,5 ±0,1	60	
	n-propil crotonat	20	0	70	
	Vinil benzoat	7,0 ±1	0,1 ±0,02	60	
	Clorură de vinil	3,2	0,3	60	
	Clorură de vinil	larg	0,14	68	
	Vinil ciclohexen	1,8	0	70	
	Vinil etil eter	3,2	0	60	b, c
2 Vinil piridină	2,5 diclorstiren	1,1	0,9	70	
	Fenilacetilenă	4,0 ±0,007	0,2 ±0,05	60	
	Acetat de vinil	30 ± 15%	0	70	

Obs.: a — Sistem în emulsie; b Valori dintr-o singură determinare; c, — r_2 — Valori presupuse; d — sistem Friedel-Crafts.

care spre deosebire de cele de mai sus, este perfect simetrică în raport cu r_1 și r_2; prin modificarea indicilor 1 și 2 (cînd n trece în $1/n$ iar x în $1/x$), ecuația păstrează aceeași formă.

Ecuația [2—548] permite un calcul analitic simplu al valorilor r_1 și r_2. Aplicînd metoda celor mai mici pătrate rezultă un sistem de două ecuații în r_1 și r_2:

$$r_1 A_1 - r_2 Z = C_1 \qquad [2-549]$$

$$-r_1 Z + r_2 A_2 = C_2 \qquad [2-550]$$

unde

$$A_1 = \sum_{i=1}^{Z} \frac{xi}{ni}\,;\; A_2 = \sum_{i=1}^{Z} \frac{ni}{xi}$$

$$C_1 = \sum_{i=1}^{Z} \left(xi - \frac{1}{ni} \right);\; C_2 = \sum_{i=1}^{Z} \left(\frac{1}{xi} - ni \right)$$

xi și ni — valorile x și n corespunzătoare experienței i, iar Z — numărul experiențelor.

Rezolvînd ecuațiile [2—549] și [2—550], rezultă pentru r_1 și r_2:

$$r_1 = \frac{A_2 C_1 + Z C_2}{A_1 A_2 - Z^2} \qquad [2-551]$$

$$r_2 = \frac{A_1 C_2 + Z C_1}{A_1 A_2 - Z^2} \qquad [2-552]$$

Aplicînd metoda celor mai mici pătrate ecuației [2—548] se pot calcula de asemenea erorile medii pătratice ale determinării valorilor r_1 și r_2 expresiile lor, luînd formele:

$$r_1 = \frac{A_2C_1 + ZC_2}{A_1A_2 - n^2} \pm \sqrt{\frac{\Delta^2 A_2}{A_1A_2 - Z^2}} \qquad [2-553]$$

$$r_2 = \frac{A_1C_2 + ZC_1}{A_1A_2 - n^2} \pm \sqrt{\frac{\Delta^2 A_1}{A_1A_2 - Z^2}} \qquad [2-554]$$

unde Δ^2 — eroarea medie pătratică.

Deși expresiile obținute s-au dedus pornind de la presupunerea că datele experimentale sînt descrise de ecuația diferențială [2—538], ele sînt aplicabile și cazurilor caracterizate prin forme integrale. Astfel, atunci cînd conversia monomerilor în copolimeri nu este prea mare, mai exact atunci cînd raportul x_0/x nu diferă prea mult de unitate (x_0 — raportul monomerilor în amestecul de reacție, în faza inițială, dat de M_{1_0}/M_{2_0}, iar x — cel final), procesul de copolimerizare se conformă ecuației aproximative Walling — Briggs, cînd $k = m_1/m_2 . M_2/M_1$, valoarea k din ecuația [2—544] este:

$$k = \lg \frac{[M_1]}{[M_1]_0} \Big/ \lg \frac{[M_2]}{[M_2]_0} \qquad [2-555]$$

În toate ecuațiile precedente, avînd la bază metoda liniarizării, se înlocuiește valoarea x cu x_0.

De remarcat, că pe măsura micșorării conversiei cînd $[M_1]/[M_1]_0$ și $[M_2]/[M_2]_0$ se apropie de unitate, ecuația [2—555] ia formă diferențială.

$$k = \frac{\lg \frac{[M_1]}{[M_1]_0}}{\lg \frac{[M_2]}{[M_2]_0}} = \frac{\lg \frac{[M_1]_0 - [m_1]}{[M_1]_0}}{\lg \frac{[M_2]_0 - [m_2]}{[M_2]_0}} = \frac{\lg \left(1 - \frac{[m_1]}{[M_1]_0}\right)}{\lg \left(1 - \frac{[m_2]}{[M_2]_0}\right)} = \frac{[m_1]}{[m_2]} \cdot \frac{[M_2]}{[M_2]_0} \qquad [2-556]$$

cînd $[m_1]$, $[m_2] \to 0$

Metoda analitică de calcul este aplicabilă nu numai formei integrate aproximative a lui Walling — Briggs ci și celei precise, date de Mayo-Lewis [ec. [2—541] și [2—542]]. În acest caz, fiecare experiență dă $[M_1]_0$, $[M_1]$, $[M_2]_0$ și $[M_2]$, valori care înlocuite în [2—541] dau o dependență liniară între r_1 și r_2. Practic din [2—541], pentru o experiență i, calculînd pentru două valori p (pi_1 și pi_2), două valori i_1r_2 și i_2r_1, din i_1r_2 și pi_1 se obține i_1r_1, iar din i_2r_2 și pi_2, i_2r_1. Rezultă astfel două puncte i_1r_1, i_1r_2 și i_2r_1, i_2r_2, ce determină o dreaptă într-un sistem de coordonate r_1 și r_2, a cărei ecuație este:

$$r_1 = \frac{i_1r_1 - i_2r_1}{i_1r_2 - i_2r_2} r_2 + \frac{i_2r_1i_1r_2 - i_1r_1i_2r_2}{i_1r_2 - i_2r_2} \qquad [2-557]$$

Această ecuaţie se trece în formă simetrică, analog cazului precedent descris, ea prezentînd particularitatea prin care coeficientul în cazul lui r_1 are valoarea inversă a celui lui r_2. Împărţind ec. [2—557] prin $\sqrt{(i_1r_2 - i_2r_1)\ (i_1r_1 - i_2r_2)}$ rezultă forma simetrică:

$$r_1 \sqrt{\frac{i_1r_2 - i_2r_2}{i_1r_1 - i_2r_1}} - r_2 \sqrt{\frac{i_1r_1 - i_2r_1}{i_1r_2 - i_2r_2}} = \frac{i_1r_1i_2r_2 + i_2r_1i_1r_2}{\sqrt{(i_1r_2 - i_2r_2)(i_1r_1 - i_2r_1)}} \qquad [2-558]$$

Aplicînd metoda celor mai mici pătrate acestei ecuaţii rezultă acelaşi sistem [2—551] [2—552], în care doar valorile A_1, A_2, C_1 şi C_2 vor fi altele şi anume:

$$A_1 = \sum_{i=1}^{Z} \frac{i_1r_2 - i_2r_2}{i_1r_1 - i_2r_1}\ ;\ A_2 = \sum_{i=1}^{Z} \frac{i_1r_1 - i_2r_2}{i_1r_2 - i_2r_2}$$

$$C_1 = \sum_{i=1}^{Z} \frac{-\ i_1r_1i_2r_2 + i_2r_1i_1r_2}{i_1r_1 - i_2r_1}$$

$$C_2 = \sum_{i=1}^{Z} \frac{i_1r_1i_2r_2 - i_2r_1i_1r_2}{i_1r_2 - i_2r_2}$$

Pentru numeroase perechi monomere, conţinînd heteroatomi sau grupe funcţionale se poate admite că eroarea relativă medie în determinarea constantei k din ecuaţia lui W a l l i n g—B r i g g s şi F i n n e m a n—R o s s este aproximativ constantă [ec. [2—544], [2—545], [2—546], [2—547]]. În acest caz poate aplica şi metoda neliniară a aproximaţiilor succesive.

Dependenţa lui k de r_1, r_2 şi x_0 atît pentru ecuaţia diferenţială cît şi pentru cea integrală aproximativă a lui W a l l i n g — B r i g g s se determină din relaţia:

$$k = \frac{r_1x_0 + 1}{r_2 + x_0} \qquad [2-559]$$

Pentru ca eroarea relativă, în determinarea lui k să fie constantă trebuie ca ecuaţia [2—559] să fie divizibilă prin k:

$$1 = \frac{r_1x_0 + 1}{k(r_2 + x_0)} \qquad [2-560]$$

Spre a putea aplica metoda celor mai mici pătrate trebuie ca această ultimă ecuaţie să poată fi scrisă sub formă aproximativ liniară, în raport cu parametrii ce se determină. Presupunînd că:

$$r_1 = r_{10} + \Delta_{10} \qquad [2-561]$$

$$r_2 = r_{20} + \Delta_{20} \qquad [2-562]$$

unde r_{10} și r_{20} — aproximații nule în raport cu r_1 și r_2, calculate printr-o metodă oarecare, iar Δ_{10} și Δ_{20} — corecții mici în raport cu r_1 și r_2, ecuația [2—560] poate fi transcrisă în forma:

$$1 - \frac{r_{10}x_0 + 1}{k(r_{20} + x)} = \Delta_{10}\frac{x_0}{k(r_{20} + x_0)} - \Delta_{20}\frac{r_{10} + 1}{k(r_{20} + x_0)^2} \qquad [2-563]$$

liniară în raport cu Δ_{10} și Δ_{20}. Aplicînd metoda celor mai mici pătrate, rezultă două ecuații pentru calculul Δ_{10} și Δ_{20}:

$$\Delta_{10}A_1 - \Delta_{20}B_1 = C_1 \qquad [2-564]$$

$$-\Delta_{10}B_1 + \Delta_{20}A_2 = C_2 \qquad [2-565]$$

unde:

$$A_1 = \sum_{i=1}^{Z}\left[\frac{x_0 i}{ni(r_{20} + x_0 i)}\right]^2; \; A_2 = \sum_{i=1}^{Z}\left[\frac{r_{10}x_{0i} + 1}{ni\,(r_{20} + x_{0i})^2}\right]^2;$$

$$B_1 = \sum_{i=1}^{Z}\frac{x_{0i}(r_{10}x_{0i} + 1)}{ni^2(r_{20} + x_{0i})^3}$$

$$C_1 = \sum_{i=1}^{Z}\frac{x_{0i}}{ni\,(r_{20} + x_{0i})}\left[1 - \frac{r_{10}x_{0i} + 1}{ni(r_{20} + x_{0i})}\right]$$

$$C_2 = \sum_{i=1}^{Z}\frac{r_{10}x_{0i} + 1}{ni\,(r_{20} + x_{0i})^2}\left[\frac{r_{10}x_{0i} + 1}{ni\,(r_{20} + x_{0i})} - 1\right]$$

din care rezultă, pentru Δ_{10} și Δ_{20}:

$$\Delta_{10} = \frac{A_2C_1 + B_1C_2}{A_1A_2 - B_1^2} \qquad [2-566]$$

$$\Delta_{20} = \frac{A_1C_2 + B_1C_1}{A_1A_2 + B_1^2} \qquad [2-567]$$

Atunci cînd se impune determinarea modificării compoziției copolimerului în funcție de randamentul sistemului, pentru care constantele r_1 și r_2 sînt cunoscute, se poate aplica metoda lui I. S k e i s t [660]. Se va analiza cazul cînd copolimerul se îmbogățește în monomer M_1 față de amestecul inițial (substrat). Notînd cu f_1 fracția molară din substrat, cu F_1 cea din copolimer, iar cu M numărul total de moli din sistem, după ce au reacționat $d[M]$ moli de monomer, copolimerul conține $F_1\,d[M]$ din componenta $[M_1]$. În același timp numărul de moli din substrat se micșorează, iar în amestec rămîn $([M]-d[M])(f_1-df_1)$ moli din aceeași componentă.

Întrucît numărul de moli M_1 care se transformă prin reacție trebuie să fie același cu cel ce intră copolimer, se poate scrie:

$$f_1[M] - ([M] - d[M])(f_1 - df_1) = F_1 d[M] \qquad [2-568]$$

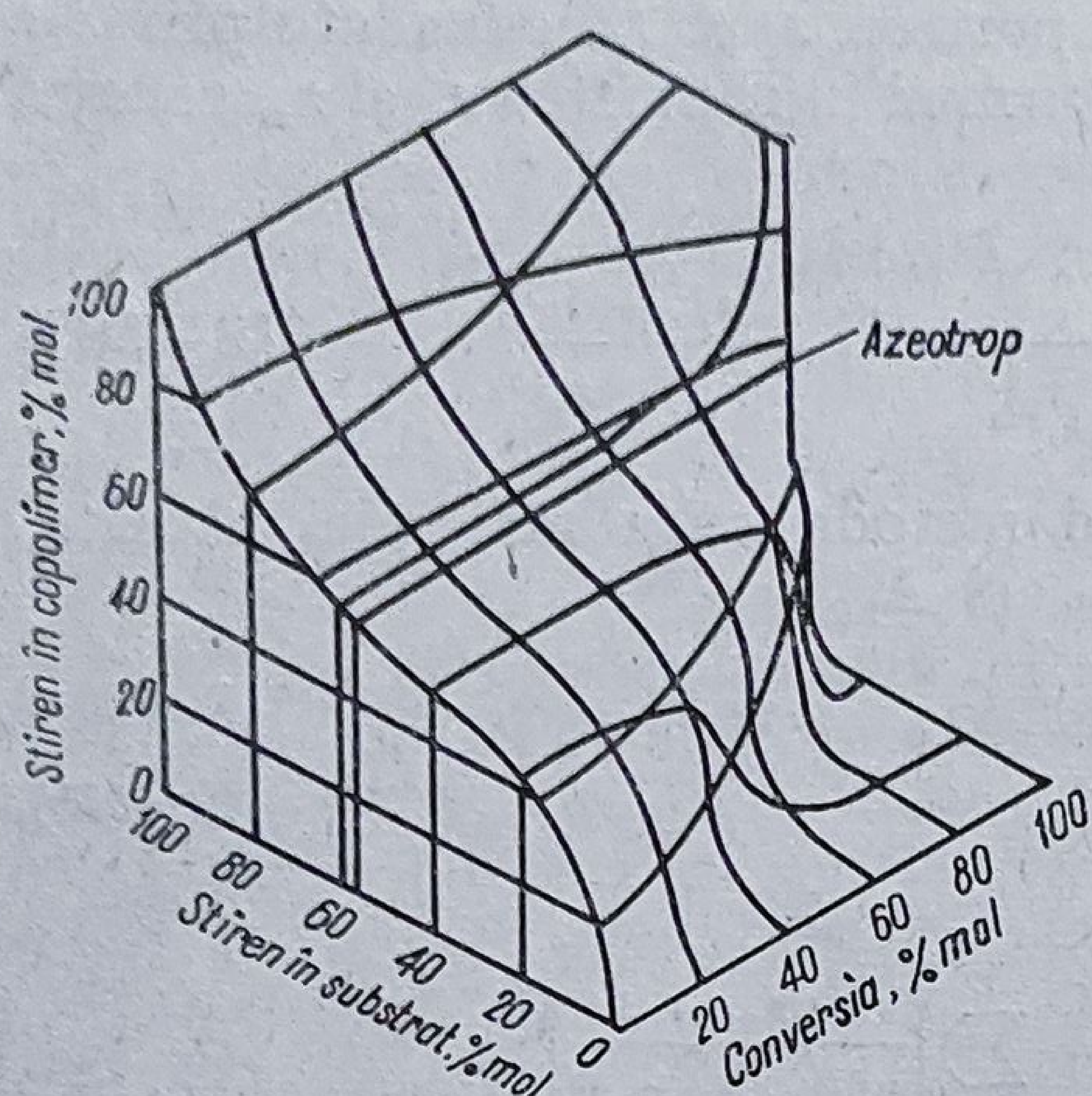


Fig. 118 Dependenţa compoziţiei iniţiale a copolimerului funcţie de conversie [661]

neglijînd $d[M]df_1$ se poate scrie:

$$d[M] / [M] = \frac{df_1}{F_1 - f_1} \qquad [2-569]$$

$$\ln \frac{[M]}{[M_0]} = \int_{(f_1)_0}^{(f_1)} \frac{df_1}{F_1 - f_1} \qquad [2-570]$$

în care: $[M]_0 = [M_1]_0 + [M_2]_0$ iar $(f_1)_0 = [M_1]_0/[M]_0$

$[M_1]_0$, $[M_2]_0$ şi $[M]_0$ — concentraţiile iniţiale exprimate în moli.

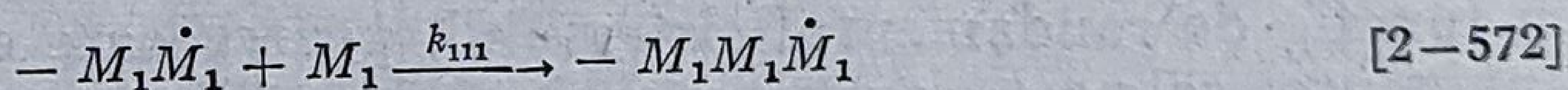
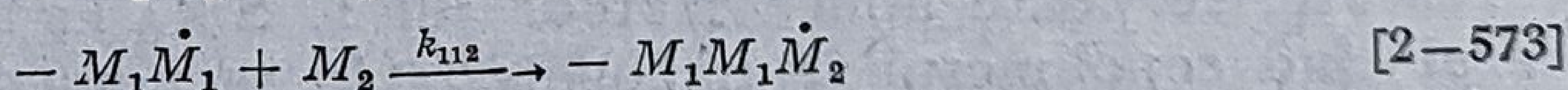
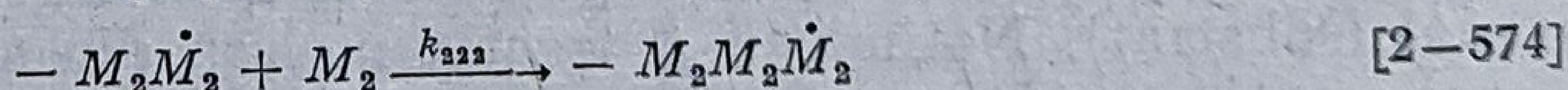
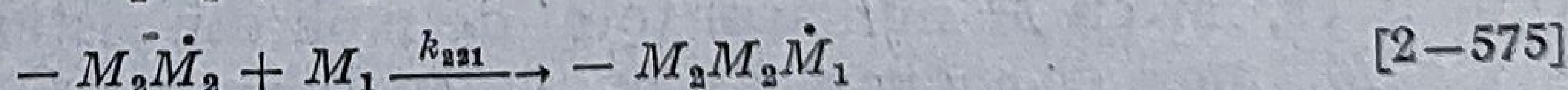
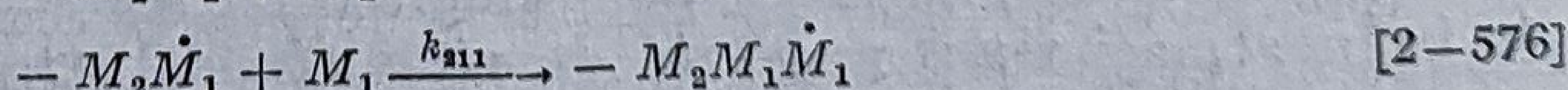
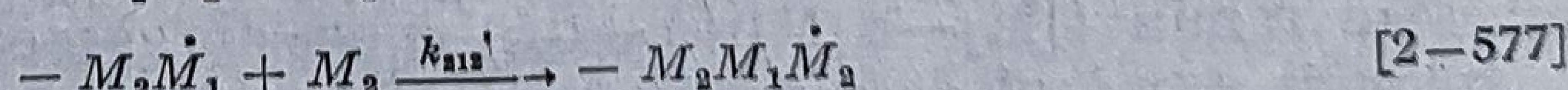
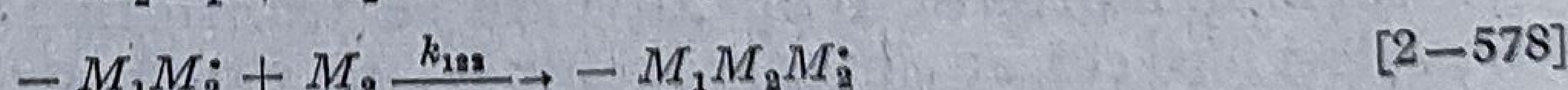
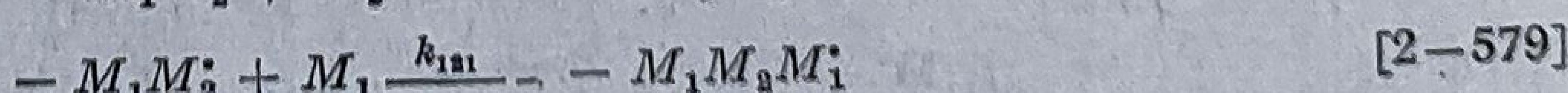
Relaţia [2—570] arată legătura dintre compoziţia sistemului şi gradul de conversie, permiţînd determinarea fracţiei monomerului nereacţionat. Cunoscînd r_1 şi r_2, F_1 şi f_1 aceste mărimi se pot determina cu ajutorul ecuaţiei [2—536], care se poate transcrie sub forma:

$$F_1 = (r_1 f_1^2 + f_1 f_2)/(r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2) \qquad [2-571]$$

Compoziţia copolimerului în funcţie de conversie rezultă grafic dintr-o serie de diagrame de tipul celei reprezentate în figura 118.

Deducerea ecuaţiei lui F. R. M a y o — F. L e w i s a avut la bază mai multe presupuneri simplificatoare dintre care una admitea că viteza relativă de reacţie a fiecăruia dintre radicali, cu cei doi monomeri, depinde numai de unitatea finală.

Un progres în tratarea cinetică a procesului de copolimerizare s-a obţinut prin luarea în considerare, a condiţiei formulate de numeroşi autori, a influenţei manifestate de unitatea penultimă şi mai îndepărtată asupra adiţiei monomerului la o catenă în creştere. În anul 1946 E. M e r z şi c o l a b. [661] au propus o ecuaţie, pentru stabilirea căreia au luat în considerare pentru prima dată această influenţă, pornind de la opt ecuaţii distincte. Deci stadiul propagării poate fi concretizat:


$$-M_1\dot{M}_1 + M_1 \xrightarrow{k_{111}} -M_1M_1\dot{M}_1 \qquad [2-572]$$

$$-M_1\dot{M}_1 + M_2 \xrightarrow{k_{112}} -M_1M_1\dot{M}_2 \qquad [2-573]$$

$$-M_2\dot{M}_2 + M_2 \xrightarrow{k_{222}} -M_2M_2\dot{M}_2 \qquad [2-574]$$

$$-M_2\dot{M}_2 + M_1 \xrightarrow{k_{221}} -M_2M_2\dot{M}_1 \qquad [2-575]$$

$$-M_2\dot{M}_1 + M_1 \xrightarrow{k_{211}} -M_2M_1\dot{M}_1 \qquad [2-576]$$

$$-M_2\dot{M}_1 + M_2 \xrightarrow{k_{212}'} -M_2M_1\dot{M}_2 \qquad [2-577]$$

$$-M_1M_2^{\cdot} + M_2 \xrightarrow{k_{122}} -M_1M_2M_2^{\cdot} \qquad [2-578]$$

$$-M_1M_2^{\cdot} + M_1 \xrightarrow{k_{121}} -M_1M_2M_1^{\cdot} \qquad [2-579]$$

Folosind aceste reacţii elementare, expresiile corespunzătoare ale constantelor de viteză şi presupunerile definind starea staţionară, E. M e r z şi c o l a b. deduc ecuaţia:

$$n = \frac{1 + [r_1' x (r_1 x + 1)]/(r_1' x + 1)}{1 + (r_2'/x)(r_2 + x)/(r_2' + x)} \qquad [2-580]$$

unde $r_1 = k_{111}/k_{112}$; $r_2 = k_{222}/k_{221}$; $r_1' = k_{211}/k_{212}$; $r_2' = k_{122}/k_{121}$.

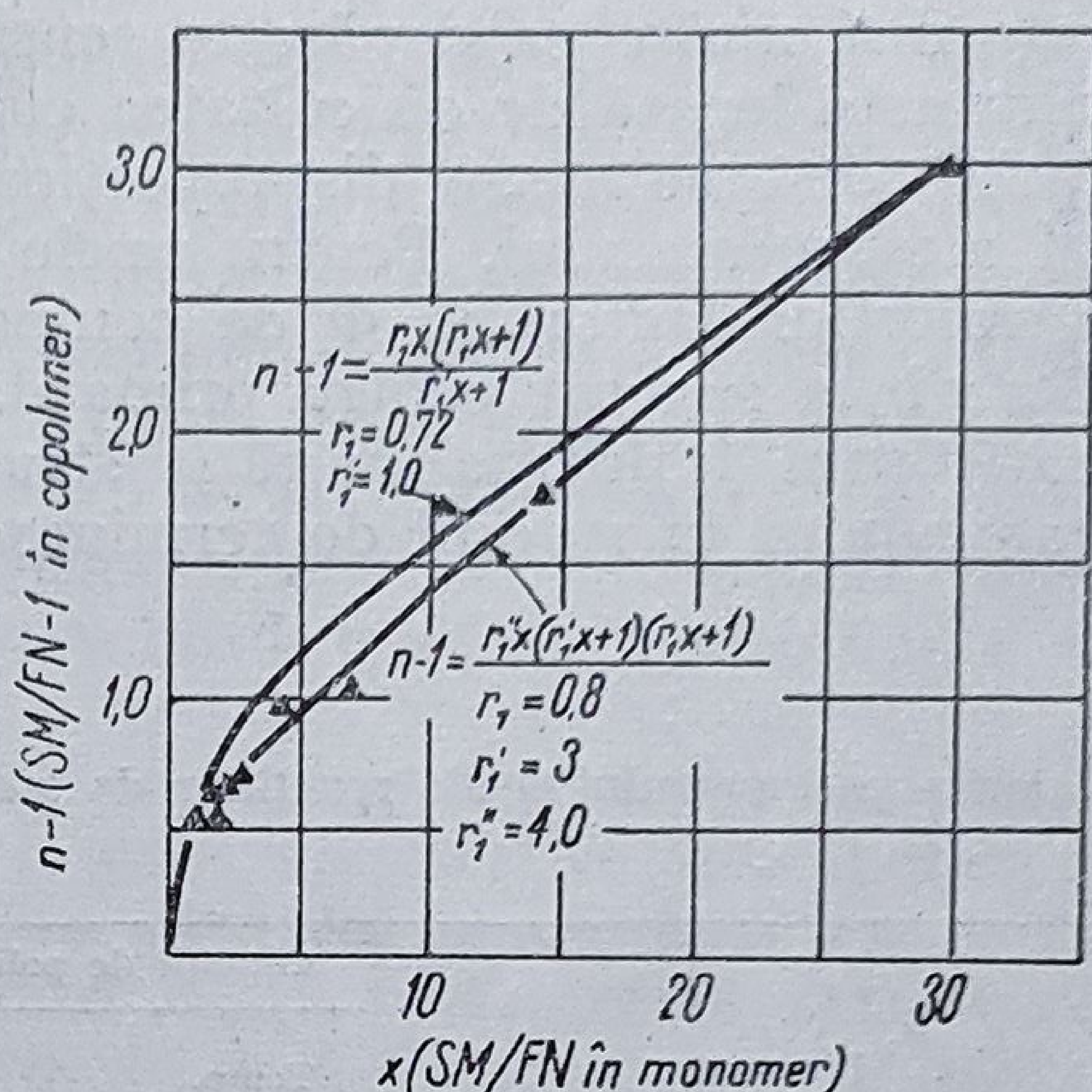


Fig. 119 Copolimerizarea stirenului cu fumaronitrilul (FN) [153]

O lucrare ulterioară a lui R. G. F o r d y c e şi G. E. H a m [662] a indicat că în sistemul stiren: fumaronitril, reactivitatea acestuia din urmă, este redusă deşi concentraţia sa în amestecul iniţial de monomeri este importantă, sugerînd că fumaronitrilul fixat, respinge adaosul de monomer. Ulterior W. G. B a r b [663] corelează aceste date cu observaţiile lui E. M e r z subliniind că unitatea penultimă trebuie să aibă un efect marcant asupra adiţiei monomerilor la lanţul crescător. Pentru cazul în care fumaronitrilul a fost incapabil să adiţioneze la el însuşi, ecuaţia [2—580], devine:

$$n - 1 = \frac{r' x (r_1 x + 1)}{r_1' x + 1} \qquad [2-581]$$

utilizată de W. G. B a r b, pentru a interpreta datele lui R. G. F o r d y c e şi G. E. H a m, găsind o bună concordanţă (Fig. 119).

Pornind de la ecuaţiile cinetice de întrerupere a copolimerizării radicalice H. W. M e l v i l l e şi c o l a b. [664] şi C. W a l l i n g [665] ajung la concluzia că între constantele vitezelor de reacţie, există următoarea relaţie:

$$k_3^{12} = 2\Phi (k_3^{11} \cdot k_3^{22})^{0,5} \qquad [2-582]$$

Φ — parametru definit ca raportul dintre constanta vitezei de întrerupere a doi radicali diferiţi şi media geometrică a celorlalte două constante.

Valoarea factorului Φ se determină aplicînd ecuaţia vitezei de copolimerizare [664, 665]:

$$-\frac{d([M_1] + [M_2])}{dt} = \frac{(r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2) v_1^{0,5}}{(r_1^2 \delta_{M_1}^2 [M_1]^2 + 2\Phi r_1 r_2 \delta_{M_1} \delta_{M_2} [M_1][M_2] + r_2^2 \delta_{M_2}^2 [M_2]^2)^{0,5}} \qquad [2-583]$$

în care r_1 şi r_2 — rapoartele reactivităţii monomerilor, date de rapoartele constantelor vitezelor de propagare $k_{11}/k_{12}/k_{21}$, δ_{M_1} şi δ_{M_2} — rapoartele constantelor vitezelor de întrerupere $(k_3^{11})^{0,5}/k^{11}$ şi $(k_3^{22})^{0,5}/k^{22}$, v_1 — viteza totală de iniţiere. Pentru cîteva sisteme în care cele două componente au fost similare din punct de vedere chimic, s-a găsit valoarea $\Phi = 1$; pentru

cele mai multe ea depăşeşte sensibil unitatea [666]. Determinarea valorilor este legată de dificultatea cunoaşterii precise a modului de terminare (prin combinare sau disproporţionare) pentru tot intervalul de compoziţii ale amestecului. Pentru unele sisteme, se observă o sensibilă variaţie a valorilor factorului Φ de compoziţia amestecului (tabela 110). W. G. Barb, a sugerat pentru prima dată că această dependenţă trebuie explicată prin influenţa unităţii structurale penultime, asupra reactivităţii radicalului în stadiul de terminare.

Tabela 110

Valorile parametrului Φ ale reacţiilor de terminare mutuală în cîteva copolimerizări radicalice [668]

Comonomeri	Condiţii de polimerizare		Iniţiator	Φ
	Temp. °C	Metoda		
Stiren-metacrilat de metil	60	în masă	AIBN	13
Stiren-metacrilat de metil	30	în masă	Bz_2O_2 (desc. fotochimic)	14
Stiren-metacrilat de metil	60	în masă	C^{14}—AIBN	10—31
Stiren-metacrilat de metil	24	în masă	ACCN** (desc. fotoch.)	9—23
Stiren-acrilat de butil	25	în masă	Bz_2O_2 (desc. fotochimic)	14—151
Stiren-acrilat de butil	60	în masă	C^{14}—AIBN	26—113
Stiren-acrilat de metil	60	în solv.*	AIBN	50
Stiren-metacrilat de butil	30	în masă	AIBN (desc. fotochimic)	13—21
Stiren-*p*-metoxistiren	60	în masă	AIBN	1
Stiren-*m*-hidroxistiren	60	în masă	AIBN	1
Stiren-dietil fumarat	60	în masă	AIBN	7,75
Stiren-α vinilnaftalen	60	în masă	AIBN	3
Stiren-acetat de vinil	35	în masă	ACCN*** (desc. fotochimic)	19—186
Stiren-nitril acrilic	20	în masă	—	—
Metacrilat de metil-acetat de vinil	60	în masă	AIBN	400
Metacrilat de metil-acetat de vinil	24	în masă	ACCN (desc. fotochimic)	80—400 50—380
Metacrilat de metil-*p*-metoxistiren	60	în masă	AIBN	12—27
Metacrilat de metil-nitril acrilic	60	în masă	—	6—24
Metacrilat de metil-clorură de viniliden	60	în masă	Bz_2O_2	6

* Dietilacetat
** ACCN — 1,1′ azo-bis-ciclohexanocarbonitril
*** Diferenţe cunoscute între valori diferite

Se poate considera că un sistem ce copolimerizează, ca cel cercetat de W. G. Barb, (stiren-acrilat de butil), al cărui stadiu de propagare poate fi interpretat în sensul existenţei efectului penultim, prezintă un asemenea efect şi în timpul terminării, fapt explicabil prin vecinătatea a numeroase

grupe carbonilice atît în stadiul de terminare cît și de propagare. Pentru asemenea sisteme W. G. Barb și E. J. Arlman [663, 667] au realizat o evaluare semicantitativă a variației lui Φ pe baza efectului penultim. Formula finală, elaborată de ei, prezintă un acord discret cu rezultatele experimentale și confirmă existența unei reacții de terminare mutuală (între radicali diferiți), mult favorizată față de celelalte două posibilități. Calcule asemănătoare au fost efectuate de M. Suzuki și colab. [668] asupra sistemului metacrilat de metil — acetat de vinil, acrilonitril-metacrilat de metil [669], stiren — metacrilat de metil [670] valorile lui Φ rezultînd concordante, în limitele erorilor experimentale.

Numeroși autori [668, 764—678], au formulat ipoteze fizice justificînd luarea în considerare a parametrului Φ în calculele cinetice ale copolimerizării, modificarea sa fiind pusă pe seama efectului penultim.

Mult mai recent, ipoteza existenței unei reacții preferențiale între radicali diverși, este respinsă de datele experimentale ulterior acumulate [678—683], care arată că această constantă a vitezei de terminare nu depinde de natura chimică a grupei reactive de la capătul catenei, ci de caracteristicile conformaționale ale macromoleculei. În opoziție cu ecuațiile lui H. W. Melville și C. Walling [664, 665], care au considerat reacția de întrerupere ca un proces pur chimic, în ultimii ani s-a recurs la o interpretare bazată pe control exclusiv fizic al acestui stadiu al polimerizării și copolimerizării a numeroși monomeri.

S. W. Benson și A. M. North [682] au schematizat stadiul de întrerupere al unei polimerizări radicalice, ca o succesiune de trei procese: **primul**: — *un efect de difuzie translațional al centrelor de greutate ale celor două specii active*, **al doilea** — *difuzia segmentală a centrelor active ale catenei finale, aflate la o distanță de cel puțin 3—4* Å (necesară pentru ca reacția să se poată produce) și în **sfîrșit** *o reacție chimică de întrerupere*. Numai în cazuri foarte rare acesta este stadiul cel mai lent. Procesul care decurge fără îndoială cel mai încet este difuzia segmentală a extremităților reactive — dependentă de lungimea lanțului cinetic și legată în genere de lungimea segmentului care trebuie să fie de aproximativ 100 unități.

J. Hughes și A. M. North [683] au observat recent, pe cale experimentală, existența la temperaturi joase a unei tranziții a radicalilor rigizi, în etapa terminării, tranziție ce nu se produce la centrele flexibile, care controlează eficiența difuziei asupra reacției chimice de terminare.

În concluzie este posibilă clasificarea proceselor de întrerupere în polimerizarea radicalică în două clase: 1) *controlate chimic*, 2) *controlate prin difuzie*. În prima categorie se găsesc monomerii caracterizați prin valori ale constantei vitezei de reacție, mult mai mici decît cele normale (acrilat de butil); din cea de a doua, marea majoritate a monomerilor (stiren, metacrilat de metil) pentru care stadiul cel mai lent este difuzia segmentală a extremității reactive. În momentul de față este încă mult discutată problema lungimii catenei polimere în faza de tranziție.

S. Russo și S. Munari [666] sînt de părere că nu e necesară introducerea factorului Φ în tratarea cinetică a reacției de întrerupere a copolimerizării radicalice, ci bazați pe sugestia lui W. G. Barb privind rolul

unității penultime își propun elaborarea unei scheme cinetice generale pentru viteza de copolimerizare, în măsură să interpreteze corect datele experimentale acumulate în acest domeniu în momentul de față.

Cinetica copolimerizării bazată pe efectul penultim [666]

Dacă se consideră copolimerizarea a doi monomeri M_1 și M_2, influențată de efectul penultim, stadiul de propagare se caracterizează prin 8 ecuații posibile [2—572]—[2—579].

Făcînd uz de notațiile obișnuite, se pot defini umătoarele relații:

$$\frac{k_{111}}{k_{112}} = r_1 ; \quad \frac{k_{211}}{k_{221}} = r_2 ; \quad \frac{k_{122}}{k_{121}} = r'_1 ; \quad \frac{k_{222}}{k_{221}} = r'_2$$

$$\frac{M_1}{M_2} = x ; \quad M_1 + M_2 = [M]$$

Aplicînd condițiile stării staționare pentru fiecare specie radicalică, rezultă:

$$k_{112}[M_1M_1^{\cdot}][M_2] = k_{211}[M_2M_1^{\cdot}][M_1]$$

$$k_{211}[M_2M_1^{\cdot}][M_1] = k_{212}[M_2M_1^{\cdot}][M_2] = k_{112}[M_1M_2^{\cdot}][M_1] + k_{221}[M_2M_2^{\cdot}][M_1]$$

$$k_{121}[M_1M_2^{\cdot}][M_1] + k_{122}[M_1M_2^{\cdot}][M_2] = k_{112}[M_1M_1^{\cdot}][M_2] + k_{212}[M_2M_1^{\cdot}][M_2^{\cdot}] \times$$

$$\times k_{221}[M_2M_2^{\cdot}][M_1] = k_{122}[M_1M_2^{\cdot}][M_2]$$

Viteza de consum a celor doi monomeri, M_1 și M_2 se poate exprima respectiv:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{111}[M_1M_1^{\cdot}][M_1] + k_{211}[M_2M_1^{\cdot}][M_1] + k_{121}[M_1M_2^{\cdot}][M_1] +$$

$$+ k_{221}[M_2M_2^{\cdot}][M_1] = (k_{111}[M_1] + k_{112}[M_2])[M_1M_1^{\cdot}] + (k_{121}[M_1] + k_{122}[M_2])[M_1M_2^{\cdot}]$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{112}[M_1M_1^{\cdot}][M_2] + k_{212}[M_2M_1^{\cdot}][M_2] + k_{122}[M_1M_2^{\cdot}][M_2] +$$

$$+ k_{222}[M_2M_2^{\cdot}][M_2] = (k_{112}[M_2] + \frac{k_{212}k_{112}}{k_{211}} \cdot \frac{[M_2]^2}{[M_1]}[M_1M_1] +$$

$$+ \left(k_{122}[M_2] + \frac{k_{222}k_{122}}{k_{221}} \cdot \frac{[M_2]^2}{[M_1]}\right)[M_1M_2^{\cdot}]$$

Viteza globală de copolimerizare va fi dată (păstrînd notațiile utilizate la polimerizarea radicalică), de suma celor două expresii obținute:

$$v_2 = -\frac{d([M_1] + [M_2])}{dt} = \left((k_{111}[M_1] + 2k_{112}[M_2] + \frac{k_{212}k_{112}}{k_{211}} \cdot \frac{[M_2]^2}{[M_1]}\right)[M_1M_1^{\cdot}] +$$

$$+ \left(k_{121}[M_1] + 2k_{122}[M_2] + \frac{k_{222}k_{122}}{k_{221}} \frac{[M_2]^2}{[M_1]}\right)[M_1M_2^{\cdot}]$$

în urma simplificărilor matematice posibile, rezultă:

$$v_2 = k_{111}[M_1][M_1M_1^{\cdot}]\left[1 + \frac{2}{r_1 x} + \frac{1}{r_1 r_1' x^2} + 1 + \left(1 + \frac{2r_2'}{x} + \frac{r_2 r_2'}{x^2}\right)\frac{1 + \frac{1}{r_1' x}}{\left(1 + \frac{r_2'}{x}\right) r_1 x}\right].$$

Marea majoritate a datelor din literatura de specialitate, privind efectul penultim [666, 687—689], arată că valorile r_2 și r_2' pot fi egale atunci cînd unitatea structurală terminală este responsabilă, datorită polarității sale, de efectul penultim. Din punct de vedere cinetic, o asemenea egalitate provine din următoarele două relații:

$$k_{222} = k_{122}; \; k_{221} = k_{121}$$

cînd expresia vitezei globale de copolimerizare devine:

$$v_2 = k_{111}[M_1][M_1M_1^{\cdot}]\left[1 + \frac{2}{r_1 x} + \frac{1}{r_1 r_1' x^2} + \left(1 + \frac{r_2}{x}\right)\left(1 + \frac{1}{r_1' x}\right)\frac{1}{r_1 x}\right]$$

de unde:

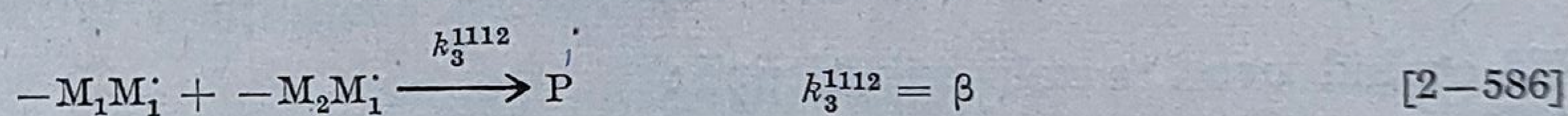
$$v_2 = \frac{k_{111}[M][M_1M_1^{\cdot}]}{x + 1}\left[x + \frac{3}{r_1} + \frac{2}{r_1 r_1' x} + \frac{r_2}{r_1 x} + \frac{r_2}{r_1 r_1' x}\right] \qquad [2-584]$$

Pentru determinarea valorii $[M_1M_1^{\cdot}]$, singura necunoscută a ecuației, se aplică starea staționară, constînd în egalarea vitezei de formare și dispariție globală a radicalilor.

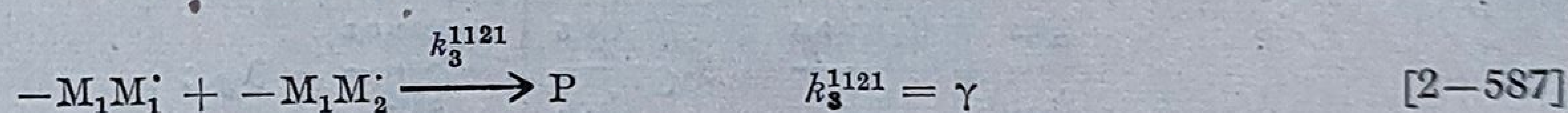
Exprimînd influența efectului penultim în stadiul de terminare S. Russo și S. Munari, pleacă de la următoarea schemă cinetică:



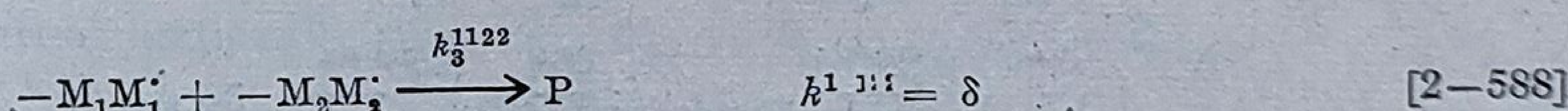
$$-M_1M_1^{\cdot} + -M_1M_1^{\cdot} \xrightarrow{k_3^{1111}} P \qquad k_3^{1111} = \alpha \qquad [2-585]$$



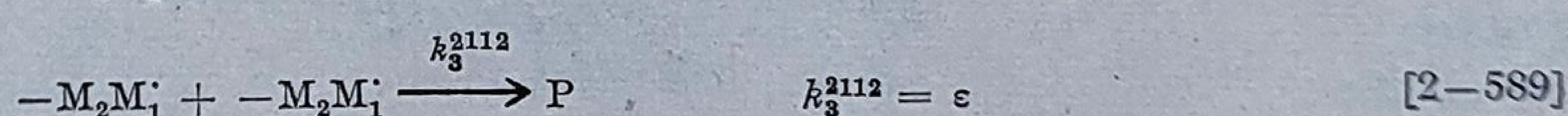
$$-M_1M_1^{\cdot} + -M_2M_1^{\cdot} \xrightarrow{k_3^{1112}} P \qquad k_3^{1112} = \beta \qquad [2-586]$$



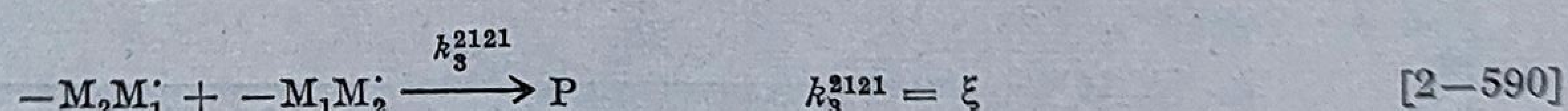
$$-M_1M_1^{\cdot} + -M_1M_2^{\cdot} \xrightarrow{k_3^{1121}} P \qquad k_3^{1121} = \gamma \qquad [2-587]$$



$$-M_1M_1^{\cdot} + -M_2M_2^{\cdot} \xrightarrow{k_3^{1122}} P \qquad k_3^{1122} = \delta \qquad [2-588]$$



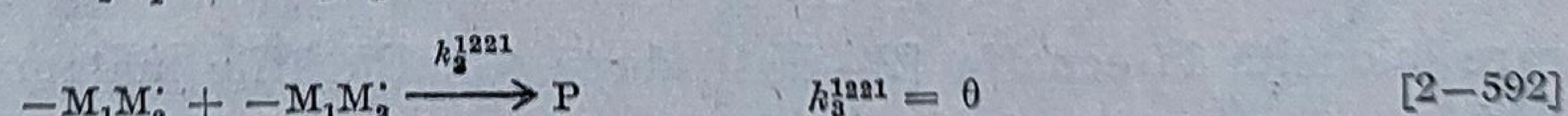
$$-M_2M_1^{\cdot} + -M_2M_1^{\cdot} \xrightarrow{k_3^{2112}} P \qquad k_3^{2112} = \varepsilon \qquad [2-589]$$



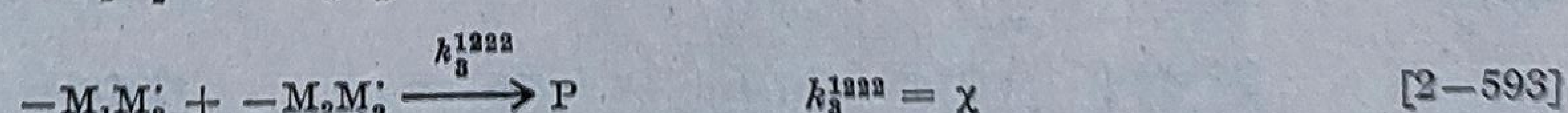
$$-M_2M_1^{\cdot} + -M_1M_2^{\cdot} \xrightarrow{k_3^{2121}} P \qquad k_3^{2121} = \xi \qquad [2-590]$$



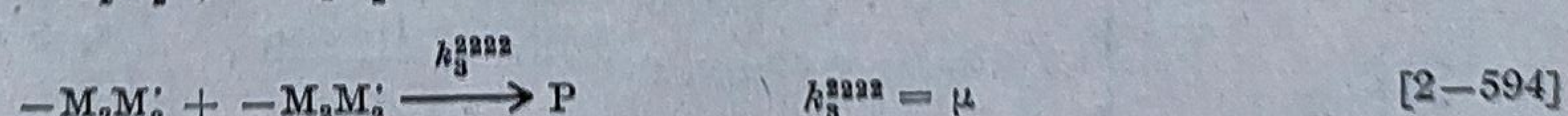
$$-M_2M_1^{\cdot} + -M_2M_2^{\cdot} \xrightarrow{k_3^{2122}} P \qquad k_3^{2122} = \eta \qquad [2-591]$$



$$-M_1M_2^{\cdot} + -M_1M_2^{\cdot} \xrightarrow{k_3^{1221}} P \qquad k_3^{1221} = \theta \qquad [2-592]$$



$$-M_1M_2^{\cdot} + -M_2M_2^{\cdot} \xrightarrow{k_3^{1222}} P \qquad k_3^{1222} = \chi \qquad [2-593]$$



$$-M_2M_2^{\cdot} + -M_2M_2^{\cdot} \xrightarrow{k_3^{2222}} P \qquad k_3^{2222} = \mu \qquad [2-594]$$

Admiţînd constantele vitezelor de terminare între radicali diverşi egale cu media geometrică a celorlalte două, — efectuate între radicali de acelaşi tip, se poate scrie:

$$\beta = 2(\alpha\varepsilon)^{0,5};\ \gamma = 2(\alpha\theta)^{0,5};\ \delta = 2(\alpha\mu)^{0,5};$$

$$\eta = 2(\varepsilon\mu)^{0,5};\ \lambda = 2(\theta\mu)^{0,5};\ \xi = 2(\varepsilon\theta)^{0,5}$$

Aplicînd şi condiţiile regimului staţionar, se obţine:

$$v_1 = \alpha[M_1M_1^{\cdot}]^2 + 2(\alpha\varepsilon)^{0,5}[M_1^{\cdot}M_1][M_2M_1^{\cdot}] + 2(\alpha\theta)^{0,5}[M_1M_1^{\cdot}][M_1M_2^{\cdot}] + 2(\alpha\mu)^{0,5}\times$$
$$\times[M_1M_1^{\cdot}][M_2M_2^{\cdot}] + \varepsilon[M_2M_1^{\cdot}]^2 + 2(\varepsilon\theta)^{0,5}[M_2M_1^{\cdot}][M_1M_2^{\cdot}] + 2(\varepsilon\mu)^{0,5}\times$$
$$\times[M_2M_1^{\cdot}][M_2M_2^{\cdot}] + \theta[M_1M_2^{\cdot}]^2 + 2(\theta\mu)^{0,5}[M_1M_2^{\cdot}][M_2M_2^{\cdot}] + \mu[M_2M_2^{\cdot}]^2$$

de unde:

$$v_2 = (\alpha^{0,5}[M_1M_1^{\cdot}] + \varepsilon^{0,5}[M_2M_1^{\cdot}] + \theta^{0,5}[M_1M_2^{\cdot}] + \mu^{0,5}[M_2M_2^{\cdot}])^2$$

Dacă se exprimă concentraţiile celorlalte specii radicalice în funcţie de $[M_1M_1^{\cdot}]$ rezultă:

$$v_1^{0,5} = [M_1M_1^{\cdot}](\alpha^{0,5} + \varepsilon^{0,5}\frac{k_{112}}{k_{211}x} + \theta^{0,5}\frac{(r_1'x+1)k_{112}}{r_1'x(x+r_2)k_{121}} + \mu^{0,5}\frac{(r_1'x+1)r_2k_{112}}{r_1'x^2(x+r_2)k_{221}}$$

de unde:

$$k_{111}[M_1M_1^{\cdot}] = \frac{v_1^{0,5}}{\dfrac{\alpha^{0,5}}{k_{111}} + \dfrac{\varepsilon^{0,5}}{r_1xk_{211}} + \dfrac{\theta^{0,5}}{k_{122}}\cdot\dfrac{r_2(r_1'x+1)}{r_1r_1'x(r_2+x)} + \dfrac{\mu^{0,5}}{k_{222}}\cdot\dfrac{r_2^2(r_1'x+1)}{r_1r_1'x^2(r_2+x)}}$$

Efectuînd următoarele substituţii:

$$\frac{\alpha^{0,5}}{k_{111}} = \frac{(k_3^{1111})^{9,5}}{k_2^{111}} = \delta_{M_1};\ \frac{\mu^{0,5}}{k_{222}} = \frac{(k_3^{2222})^{0,5}}{k_2^{222}} = \delta_{M_2};$$

$$\frac{\varepsilon^{0,5}}{k_{211}} = \frac{(k_3^{2112})^{0,5}}{k_2^{211}} = \delta_{M_2M_1};\ \frac{\theta^{0,5}}{k_{122}} = \frac{(k_3^{1221})^{0,5}}{k_2^{122}} = \delta_{M_1M_2}$$

se obţine:

$$k_{111}[M_1M_1^{\cdot}] = \frac{v_1^{0,5}}{\delta_{M_1} + \dfrac{\delta_{M_2M_1}}{r_1x} + \dfrac{\delta_{M_1M_2}(r_1'x+1)}{r_1r_1'x(r_2+x)} + \dfrac{\delta_{M_2}r_2^2(r_1'x+1)}{r_1r_1'x^2(r_2+x)}}$$

care înlocuită în ecuaţia [2—584], după simplificările matematice posibile dă:

$$v_2 = \frac{[M]v_1^{0,5}}{x+1}\left[\frac{(r_1r_1'x^3 + 2r_1'x^2 + 2x + r_1'r_2x + r_2)}{r_1r_1'x^2\delta_{M_1} + r_1'x\,\delta_{M_2M_1} + \dfrac{r_2x(r_1'x+1)\,\delta_{M_1M_2}}{r_2+x}} + \frac{r_2^2(r_1'x+1)\,\delta_{M_2}}{r_2+x}\right] \quad [2—595]$$

Tabela 111

Copolimerizarea stirenului și metacrilatului de metil, în masă, la 30 °C, inițială cu peroxid de benzoil, descompus fotochimic

$r_1 = 0{,}485$; $r_2 = 0{,}422$; $\delta M_1 = 62{,}5$; $\delta M_2 = 22{,}5$; $\Phi = 14$*; $\delta M_2M_1 = 252$, $\delta M_1M_2 = 37{,}13$ [668]

% molare MMA	x	M mol/1	$V \times 10^8$ mol/1·s	$V_2 \times 10^5$ mol/1·s	
				Exp.	Calculat
0	∞	8,618	4,75	3,02	3,02
11,2	7,929	8,695	3,98	2,24	2,24
37,8	1,646	8,877	3,58	2,42	2,15
66,2	0,511	9,071	3,31	2,60	2,59
86,9	0,151	9,213	5,13	4,67	4,65
96,9	0,032	9,282	4,97	7,11	7,07
100	0	9,303	11,09		

* S-au utilizat datele din lucrarea [675]

Această ecuație a fost pentru prima dată stabilită de S. Russo și S. Munari și aplicată unui sistem de copolimerizare în care efectul penultim se manifestă atît în faza de propagare, cît și de terminare (tabela 111, fig. 120). Intrucît [M], x și v_2 sînt determinate, r sînt calculabile din compoziția copolimerului, δ_{M_1} și δ_{M_2}, deciși din viteza de polimerizare a monomerilor individuali, singurii termeni necunoscuți sînt viteza de inițiere v_1 și $\delta_{M_2M_1}$ și $\delta_{M_1M_2}$. Din ecuația [2—595], bazat pe efectul penultim general, se pot deduce ușor următoarele ecuații:

Efect penultim simplificat ($r_2 = 0$):

$$v_2 = \frac{[M]v_1^{0,5}}{x+1}\left[\frac{r_1 r_1' x^2 + 3r_1 x + 2}{r_1 r_1' x \delta_{M_1} + r_1' \delta_{M_2M_1}}\right] \quad [2\text{—}596]$$

Efect terminal general ($r_1 = r_1'$; $\delta_{M_1} = \delta_{M_2M_1}$; $\delta_{M_2} = \delta_{M_1M_2}$):

$$v_2 = \frac{[M]v_1^{0,5}}{x+1}\left[\frac{r_1 x^2 + 2x + r_2}{r_1 x \delta_{M_1} + r_2 \delta_{M_2}}\right] \quad [2\text{—}597]$$

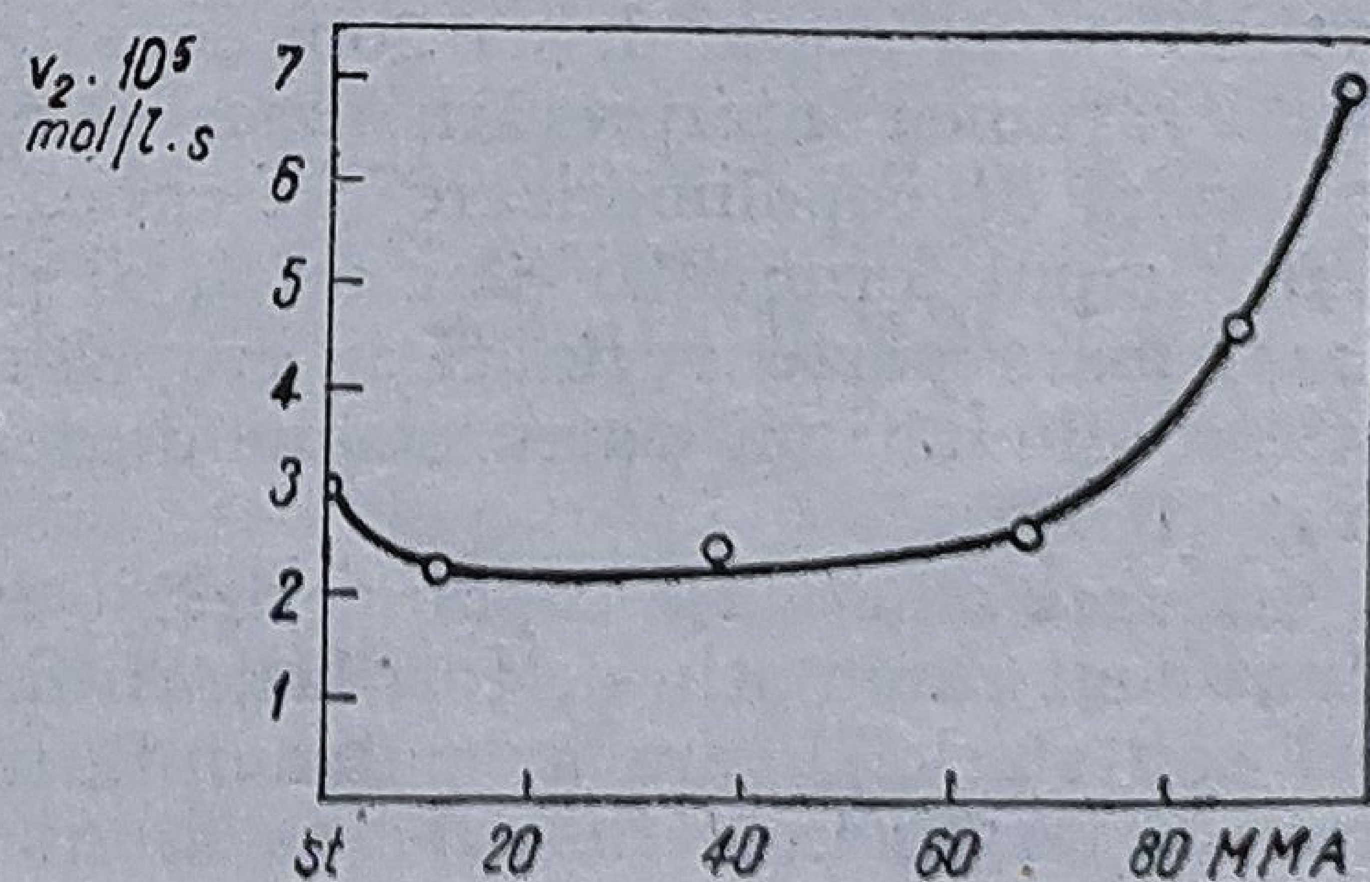


Fig. 120 Confruntarea valorilor experimentale cu curba calculată în copolimerizarea stiren-metacrilat de metil [675, 668]

Efect terminal simplificat ($r_1 = r_1'$; $r_2 = 0$; $\delta_{M_1} = \delta_{M_2M_1}$; $\delta_{M_2} = \delta_{M_1M_2}$):

$$v_2 = \frac{[M]v_1^{0,5}}{x+1}\left[\frac{r_1x+2}{r_1\delta_{M_1}}\right] \qquad [2-598]$$

Efect terminal în stadiul de propagare + efect penultim în stadiul de terminare ($r_1 = r_1'$):

$$v_2 = \frac{[M]v_1^{0,5}}{x+1}\left[\frac{r_1^2x^3 + 3r_1x^2 + 2x + r_1r_2x + r_2}{r_1^2x^2\delta_{M_1} + r_1x\delta_{M_2M_1} + \frac{r_2x(r_1x+1)\delta_{M_1M_2}}{r_2+x} + \frac{r_2^2(r_1x+1)\delta_{M_2}}{r_2+x}}\right] \qquad [2-599]$$

Acest tratament cinetic, nu contravine opiniei susţinînd rolul difuziei în etapa de întrerupere. De fapt, problema constă în corelarea mobilităţii extremităţii catenei ce poartă grupa reactivă, cu flexibilitatea internă a catenei. Aceasta va depinde de compoziţia chimică şi caracteristicile conformaţionale ale unităţii structurale.

Flexibilitatea are un caracter cinetic, reprezentînd o măsură a capacităţii unui lanţ macromolecular de a-şi modifica forma (conformaţia) într-un interval de timp dat, sub influenţa unei forţe exterioare. Ea va depinde de valoarea barierei energiei libere între două minime succesive. Se consideră că energiile rotaţiilor libere aparţinînd legăturilor vecine de la extremitatea catenei nu sînt aceleaşi cu cele mai interne. Diferenţa va fi determinată de gradul diferit al interdependenţei rotaţiei legăturilor, sau de apariţia efectelor cooperative — cu atît mai importante, cu cît ele se deplasează de la extremitate spre centru. Dacă rotaţiile ultimelor patru sau cinci legături nu sînt în esenţă corelate şi depind de valoarea barierei energetice, rotaţia legăturilor din partea internă a catenei va fi determinată nu numai de aceste valori ale energiei, dar şi de probabilitatea unei rotaţii simultane a unei legături într-o succesiune conformaţională apropiată.

O evaluare cantitativă a unui asemenea efect, a arătat că utilizînd valori obişnuite pentru bariera energiei de rotaţie, flexibilitatea legăturii vecine cu extremitatea macromoleculei este cu cîteva sute de rotaţii superioară flexibilităţii restului catenei [692]. Aceasta sugerează că după cinetica unei reacţii, în care grupa reactivă se află la capătul catenei, viteza de difuzie a extremităţii va depinde în principal de caracteristicile conformaţionale ale lanţului şi nu de compoziţia medie a macromoleculei în creştere.

Dacă se consideră că lungimea segmentului în faza de tranziţie este dată de ultimii patru atomi de carbon, ecuaţia propusă pentru efectul penultim prezintă raţiunea interpretării fizice şi nu chimice a fazei de întrerupere a procesului de copolimerizare radicalică. Dacă efectul penultim, este prezent în timpul terminării (dar nu şi al propagării) ceea ce se datoreşte în cea mai mare parte vecinătăţii grupelor polare, mobilitatea segmentului constituit din ultimii patru atomi de carbon este respectată şi de restul catenei [692].

În tratarea cinetică a copolimerizării S. R u s s o şi S. M u n a r i [666] au ţinut cont cumulativ de toţi factorii fizici şi chimici (flexibilitate, factori polari sau sterici), care ar putea influenţa reactivitatea macroradicalilor în faza de terminare.

În schema prezentată s-a utilizat, pentru întreruperea mutuală (între radicali diferiți) media geometrică ceea ce este de fapt valabil pentru reacții chimice și nu controlate prin difuzie [679], pentru care se acceptă utilizarea unei medii aritmetice. Ulterior s-a sugerat [693, 694] folosirea pentru reacții decurgînd între radicali, controlate prin difuzie, a unei medii geometrice de forma:

$$k_3^{12} = (k_3^{11})\, x_1 \cdot (k_3^{22})\, x_2 \text{ în care } x_1 + x_2 = 1$$

unde x_1 și x_2 reprezintă fracțiuni molare ale catenei terminate în $[M_1^{\cdot}]$ și $[M_2^{\cdot}]$. În realitate, diferența dintre media geometrică și cea aritmetică este probabil mică pentru tot intervalul de compoziții al amestecului inițial.

În sfîrșit admițînd, în baza datelor acelorași cercetători [666, 691] că toate sistemele verificate prezintă efect penultim numai în stadiul de terminare, rapoartele $\delta_{M_2M_1}/\delta_{M_1}$ și $\delta_{M_1M_2}/\delta_{M_2}$, pot fi în genere definite prin:

$$\frac{\delta_{M_2M_1}}{\delta_{M_1}} = \frac{(k_3^{2112})^{0,5} \cdot k^{111}}{(k_3^{1111})^{0,5} \cdot k_{211}} \text{ și } \frac{\delta_{M_1M_2}}{\delta_{M_1}} = \frac{(k_3^{1221})^{0,5} \cdot k_{222}}{(k_3^{2222})^{0,5} \cdot k_{122}}$$

În acest caz, dacă se ia în considerare numai radicalul patratic al raportului dintre constantele vitezei de terminare rezultă $k_{111} = k_{211}$ și $k_{122} = k_{222}$, s-a găsit [666, 693] că raportul $\frac{\delta_{M_2M_1}}{\delta_{M_1}}$ este mult mai mare ca unitatea; deci constanta de terminare a reacției dintre catene în creștere avînd ca extremitate $[M_2M_1^{\cdot}]$ este mult mai mare decît pentru radicali de tip $[M_1M_1^{\cdot}]$ atingînd 1,8 și 1,7. K. F. O'Driscoll și colab. [692] au arătat, în cazul copolimerizării stirenului cu metacrilatul de metil că atunci cînd o catenă este terminată în două unități stirenice, constanta de întrerupere k_3^{1111} este mult mai mică decît k_3^{2112}, fapt explicabil prin interacțiunea nucleelor fenilice cu unitățile stirenice adiacente ce tinde să reducă mișcarea segmentală din cauza rotației împiedicate în jurul axei catenei principale.

Efectul unităților mai îndepărtate. La copolimerizarea stirenului cu fumaronitrilul, conținutul în cel de al doilea monomer nu poate depăși 40% moli, indiferent de concentrația utilizată. Prin această comportare fumaronitrilul diferă de alți monomeri incapabili de a homopolimeriza, cum ar fi anhidridele maleică și itaconică. În cazul copolimerizării, marea majoritate a monomerilor ating rapid 50% moli în copolimer. Cînd nu se manifestă vreun efect al unităților mai îndepărtate decît cea penultimă, valori importante ale lui k_{212} conduc la un copolimer alternat: $M_2M_1M_2M_1M_2M_1$.

Modelele moleculare ale copolimerilor stiren-fumaronitril arată că un copolimer 1—1, va impune condiții greu de depășit, datorită tensiunilor sterice și polare. Totuși structura $M_2M_1M_1M_2M_1M_2M_1M_1M_2M_1M_2M_2M_1$ în care unitatea $M_2M_1M_1$ alternează cu unitățile M_2M_1, prezintă o dispunere favorabilă a substituienților; ea corespunde unei cantități de 40% fumaronitril, concordantă cu valoarea limită experimentală. Rezultă că în ade-

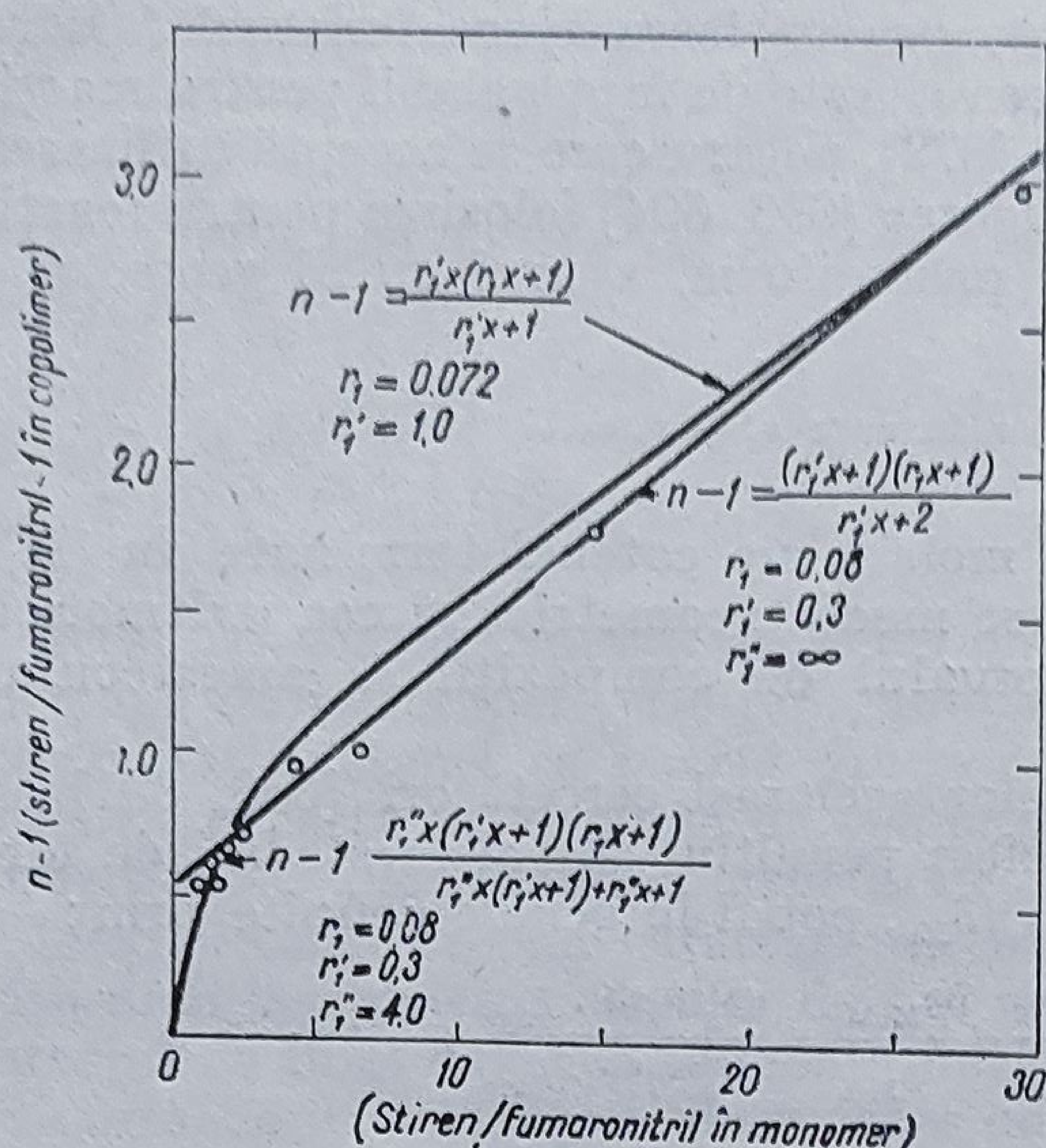


Fig. 121 Copolimerizarea stirenului cu fumaronitrilul [639]

văr există o influenţă reală a unităţilor mai îndepărtate la copolimerizarea monomerilor, ce impun restricţii polare şi sterice. Astfel, dacă

$$\frac{k_{11211}}{k_{11212}} \neq \frac{k_{21211}}{k_{21212}}$$

devin explicabile rezultatele observate la copolimerizarea stirenului cu fumaronitrilul.

Înţelegerea influenţei unităţilor mai îndepărtate poate rezulta şi pornind de la ecuaţiile simplificate [2—537] şi [2—580], stabilite de F. R. Mayo şi F. Lewis şi T. Alfrey referitoare respectiv la *efectul unităţii terminale şi penultime.* Examinarea lor atentă arată că ele reprezintă primii doi termeni ai unei serii infinite ce exprimă contribuţiile unităţilor terminale, penultime, anti-penultime, etc. asupra reactivităţii radicalilor în creştere faţă de monomeri. Progresia amintită se realizează prin înlocuirea termenului r_1^m cu $r_1^{(m+1)'}(r_1^{m'}+1)/(r_1^{(m+1)'}x+1)$ şi $r_2^{m'}$ cu $r_2^{(m+1)'}(r_2^{m'}+x)/(r_1^{(m+1)'}+x)$ în care $m = 0, 1, 2, 3$, etc.

Aparent sînt posibile şi simplificări, dacă pentru unităţile terminale şi penultime efectele produse de unităţile mai îndepărtate sînt nule sau neglijabile. Spre exemplu: $r_2 = r_2' = r_2'' = 0$. Pot apare alte simplificări, dacă alte raporturi vor fi egale cu zero. S-a arătat [696], că ecuaţia care demonstrează cel mai bine rezultatele obţinute la copolimerizarea stirenului cu fumaronitrilul (Fig. 121) este:

$$n - 1 = \left[\frac{r_1''x(r_1'x+1)}{r_1''x+1}\right][r_1x+1] \Big/ \left[\frac{r_1''x(r_1'x+1)}{r_1''x+1}\right] + 1 \qquad [2-600]$$

În acest caz $r_1' = \frac{k_{111}}{k_{112}}$ cînd faţă de radicalul în creştere — M_1M_1' nu există o influenţă a unităţilor mai îndepărtate.

Totuşi $r_1' = k_{211211}/k_{211212}$ sau mai exact k_{11211}/k_{11212} şi $r_1'' = \frac{k_{21211}}{k_{21212}}$, astfel că în cazul adiţiilor ce conduc la unităţile terminale — M_2M_1, există o influenţă substanţială a unităţilor mai îndepărtate. Pentru sistemul stiren — fumaronitril:

$$r_1 = k_{111}/k_{112} = 0{,}08; \quad r_1' = \frac{k_{11211}}{k_{11212}} = 0{,}3; \quad r_1'' = \frac{k_{21211}}{k_{21212}} = 4{,}0.$$

Distribuţia secvenţelor. Pentru a discuta distribuţia secvenţelor în cazul copolimerizării binare, se definesc două probabilităţi P_{11}(ecuaţia [2—601]) şi P_{12} (ecuaţia [2—602]) prima reprezentînd probabilitatea adiţiei monomerului M_1 la radicalul $M_1^{\bullet}$ iar cea de a doua a monomerului M_2 la aceeaşi particulă activă:

$$P_{11} = \frac{k_{11}[M_1^{\bullet}][M_1]}{k_{11}[M_1^{\bullet}][M_1] + k_{12}[M_1^{\bullet}][M_2]} \qquad [2-601]$$

$$P_{12} = \frac{k_{12}[M_2^{\bullet}][M_1]}{k_{11}[M_1^{\bullet}][M_1] + k_{12}[M_1^{\bullet}][M_2]} \qquad [2-602]$$

S-a arătat că distribuţia secvenţelor M_1 în copolimerizarea binară este dată de [697]:

$$N_n = P_{11}^{n-1} \cdot P_{12} \qquad [2-603]$$

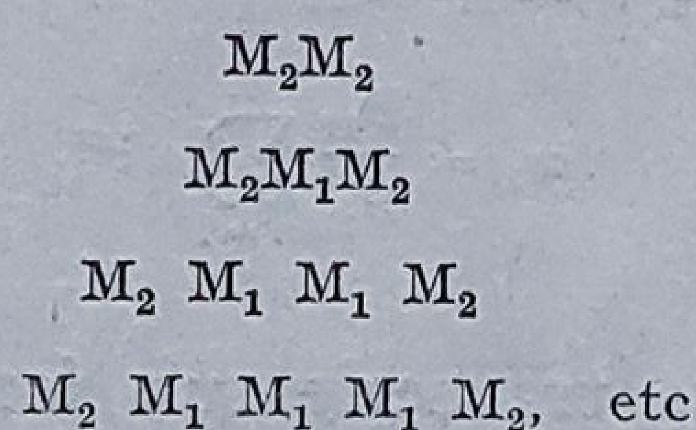
unde: n — numărul unităţilor M_1 într-o secvenţă dată, iar probabilitatea manifestării sale N_n. Astfel N_n reprezintă fracţiunea totală a secvenţelor M_1, avînd lungimea n.

Este important de subliniat că distribuţia secvenţei M_1 nu depinde de P_{21} — probabilitatea adiţiei aceleiaşi unităţi la radicalul M_2. Se pune problema explicării modului de legare a secvenţei M_1 de M_2.

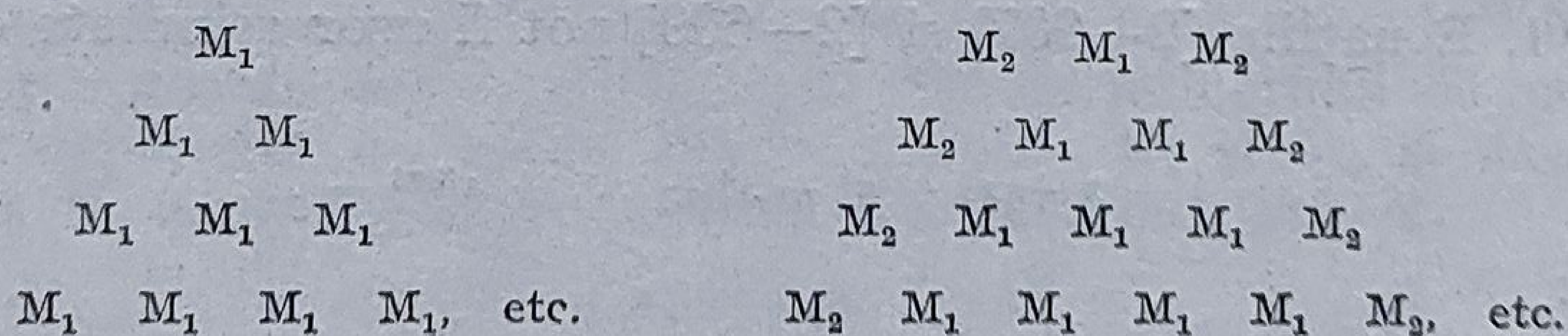
Exprimînd probabilitatea unei unităţi M_1 de a adiţiona la M_2, formînd o secvenţă de lungime determinată (n) obţinem:

$$N_n = P_{21} \cdot P_{11}^{n-1} \cdot P_{12} \qquad [2-604]$$

Rezultă astfel o progresie a secvenţelor ce include obligatoriu M_2M_2, de forma:



Probabilitatea prezenţei secvenţei M_2M_2 este $1-P_{21}$, iar probabilitatea unei secvenţe conţinînd o unitate M_1 este $1-P_{22} = P_{21}$. Dacă se elimină M_2M_2 din progresia de mai sus, rezultă:



Dacă secvenţa M_2M_2 este omisă prin împărţirea produsului $P_{21}P_{11}^{n-1}$ prin P_{21} rezultă ecuaţia [2—603]. Deci P_{21} nu influenţează secvenţarea lui M_1. Totuşi pentru ca ecuaţia [2—603] să aibă sens, este necesar ca o secvenţă M_2 să adiţioneze la M_1, deci $P_{21} > 0$. G. E. Ham [693] compară acest efect cu ruperea unui întreg în bucăţi. Primul act dă 2 bucăţi, 99 de ruperi

furnizează o sută de unităţi. La limită, se stabileşte o relaţie între numărul de ruperi şi bucăţi obţinute. În această situaţie se obţine o nouă bucată printr-o nouă rupere, deci diferenţa dintre iniţiere şi întrerupere dispare.

În final, se produce o selecţie întîmplătoare a unei perechi $[M_1M_1]$ (P_{11}^n), determinînd capacităţile pentru creşterea omogenă P_{11}^n sau întrerupere $P_{11}^{n-1} \cdot P_{12}$.

O problemă importantă este stabilirea unei reguli generale pentru compoziţia copolimerului constînd în determinarea secvenţelor M_1 sau M_2 de orice lungime.

G. Goldfinger şi T. Kane [694] au derivat ecuaţia [2—605] rezultînd prin împărţirea ecuaţiei [2—535] prin $\frac{M_1}{M_2}$:

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{\frac{k_{11}}{k_{12}}\frac{[M_1]^2}{[M_2]^2} + \frac{[M_1]}{[M_2]}}{\frac{k_{22}}{k_{21}} + \frac{[M_1]}{[M_2]}} \qquad [2-605]$$

fără a recurge la condiţiile stării staţionare. Ei arată că distribuţia secvenţelor M_1 este:

$$N_n = P_{11}^{n-1}(1 - P_{11}) \qquad [2-606]$$

Lungimea secvenţei medii numerice sau *„greutatea relativă"* a unităţilor M_1 este dată de suma probabilităţilor secvenţelor M_1, cîntărind exact numărul unităţilor M_1 din fiecare secvenţă:

$$w_1 = P_{12} + 2P_{11} \cdot P_{12} + 3P_{11}^2 \cdot P_{12} + \ldots \qquad [2-607]$$

$$w_1 = \frac{P_{12}}{P_{11}} \sum_{n=1}^{\infty} nP_{11}^n \qquad [2-608]$$

Această ecuaţie se poate transcrie sub forma:

$$S_n = \frac{1-x}{x} \sum_{n-1}^{\infty} nx^n \qquad [2-609]$$

unde $x < 1$. Ecuaţiile [2—607] şi [2—609] pot fi uşor asimilate cu serii de tipul:

$$S_n = 1 + x + x^2 + x^3 + x^4 + \ldots + x^{n-1} + \ldots \qquad [2-610]$$

iar suma:

$$S_n = \frac{1}{x} \sum_{n=1}^{\infty} x^n \qquad [2-611]$$

$$S_n = \frac{1-x^n}{1-x} \text{ cînd } n \to \infty \qquad [2-612]$$

Întrucît $x < 1$

$$S_n = \frac{1}{1-x} \qquad [2-613]$$

Evident, din ecuaţia [2—608] rezultă:

$$w_1 = \frac{1}{P_{12}} \qquad [2-614]$$

Respectiv: $w_2 = \frac{P_{21}}{P_{22}} \sum_{n=1}^{\infty} n \cdot P_{22}^{n}$ [2—615]

$$w_2 = \frac{1}{P_{21}} \qquad [2-616]$$

Compoziţia totală a copolimerului M_1/M_2 este echivalentă la w_1/w_2:

$$n = \frac{M_1}{M_2} = \frac{1}{P_{12}} \Big/ \frac{1}{P_{21}} \qquad [2-617]$$

Din ecuaţia [2—602]: $P_{12} = \frac{1}{r_1 x + 1}$ [2—618]

şi similar $P_{21} = \frac{x}{x + r_2}$ [2—619]

Înlocuind, rezultă:

$$n = \frac{M_1}{M_2} = \frac{(r_1 x + 1)x}{x + r_2}$$

Împărţind prin x se obţine tocmai:

$n = \frac{M_1}{M_2} = \frac{(r_1 x + 1)x}{1 + (r_2/x)}$, ecuaţia generală de compoziţie [643—645]

J. Harwood [695] propune pentru caracterizarea distribuţiei secvenţelor calculul „*numărului de blocuri*", definit ca valoarea medie a secvenţelor monomere ce apar în copolimer la 100 de meri. El se află în legătură simplă cu parametrii copolimerizării. Evaluarea numărului de blocuri (N), pentru un copolimer constituit din monomerii M_1 şi M_2 se face simplu, pornind de la compoziţia procentuală a legăturilor $M_1—M_1$:

$$\%M_1 - M_1 = \%M_1 - N/2 \qquad [2-620]$$

Fracţiunea unităţii M_1 din mijlocul triadelor $M_1M_1M_2$ sau $M_2M_1M_1$ se determină din expresia:

$$f_{M_1M_1M_2} = \frac{N(\%M_1 - N/2)}{(\%M_1)^2} \qquad [2-621]$$

De asemenea fracţiunea unităţilor M_1 din mijlocul triadelor $M_1M_1M_1$ sau $M_2M_1M_2$ va fi dată de:

$$f_{M_1M_1M_1} = \frac{(\%M_1 - N/2)^2}{(\%M_1)^2}\ ;\ f_{M_2M_1M_2} = \frac{N^2}{4(\%N)^2} \qquad [2-622]$$

Întrucît în fiecare triadă se găseşte unitatea M_1:

$$f_{M_1M_1M_1} + f_{M_1M_1M_2} + f_{M_2M_1M_2} = 1$$

Pornind de aici se poate exprima valoarea secvenţelor şi distribuţia lor în funcţie de numărul de blocuri şi compoziţia copolimerului. Dacă se cunosc unii parametri cinetici ai copolimerizării, numărul de blocuri poate fi exprimat în funcţie de aceştia. Fracţiile molare ale monomerilor m_1 şi m_2 şi reactivităţile corespunzătoare r_1 şi r_2 sînt legate de numărul de blocuri, prin expresia:

$$N = \frac{200}{2 + r_1 m_1/m_2 + r_2 m_2/m_1} \qquad [2-623]$$

În afară de încercările teoretice ale lui J. Harwood s-au mai făcut şi alte încercări pentru caracterizarea repartiţiei secvenţelor [644, 663, 697—704].

W. Ring [705] propune pentru determinarea neuniformităţii distribuţiei secvenţelor o metodă analogă cu cea aplicată la masa moleculară, de tipul: $u = (M_w/M_n) - 1$. Pentru un sistem binar, media numerică a lungimii secvenţelor monomerului M_1 este:

$$n_{n_{M_1}} = \frac{1^{nw}{}_{M_1}}{1^{w}{}_{M_1}} = \frac{1}{1 - w_{M_1M_1}} \qquad [2-624]$$

iar media în greutate:

$$n_{w_{M_1}} = \frac{1^{n^2w}{}_{M_1}}{1^{nw}{}_{M_1}} = \frac{1 + w_{M_1M_1}}{1 - w_{M_1M_1}} \qquad [2-625]$$

unde $w_{M_1M_1}$ — probabilitatea etapei de creştere în care un capăt activ al lanţului terminat cu o unitate M_1 adiţionează la o unitate de acelaşi tip. Ea rezultă din parametrii de copolimerizare:

$$w_{M_1M_1} = \frac{r_1[M_1]}{r_1[M_1] + [M_2]} \qquad [2-626]$$

definind neuniformitatea lungimii secvenţei componentei M_1 prin:

$$u_{s_{M_1}} = \frac{n_{w_{M_1}}}{n_{n_{M_1}}} - 1. \qquad [2-627]$$

din ecuaţiile [2—624] şi [2—625] rezultă că:

$$u_{s_{M_1}} = w_{M_1M_1}$$

care se calculează simplu din raporturile reactivităţilor.

De asemenea fracţiunea unităţilor M_1 din mijlocul triadelor $M_1M_1M_1$ sau $M_2M_1M_2$ va fi dată de:

$$f_{M_1M_1M_1} = \frac{(\%M_1 - N/2)^2}{(\%M_1)^2}\ ;\ f_{M_2M_1M_2} = \frac{N^2}{4(\%N)^2} \qquad [2-622]$$

Întrucît în fiecare triadă se găseşte unitatea M_1:

$$f_{M_1M_1M_1} + f_{M_1M_1M_2} + f_{M_2M_1M_2} = 1$$

Pornind de aici se poate exprima valoarea secvenţelor şi distribuţia lor în funcţie de numărul de blocuri şi compoziţia copolimerului. Dacă se cunosc unii parametri cinetici ai copolimerizării, numărul de blocuri poate fi exprimat în funcţie de aceştia. Fracţiile molare ale monomerilor m_1 şi m_2 şi reactivităţile corespunzătoare r_1 şi r_2 sînt legate de numărul de blocuri, prin expresia:

$$N = \frac{200}{2 + r_1 m_1/m_2 + r_2 m_2/m_1} \qquad [2-623]$$

În afară de încercările teoretice ale lui J. Harwood s-au mai făcut şi alte încercări pentru caracterizarea repartiţiei secvenţelor [644, 663, 697—704].

W. Ring [705] propune pentru determinarea neuniformităţii distribuţiei secvenţelor o metodă analogă cu cea aplicată la masa moleculară, de tipul: $u = (M_w/M_n) - 1$. Pentru un sistem binar, media numerică a lungimii secvenţelor monomerului M_1 este:

$$n_{n_{M_1}} = \frac{1^{nw}{}_{M_1}}{1^{w}{}_{M_1}} = \frac{1}{1 - w_{M_1M_1}} \qquad [2-624]$$

iar media în greutate:

$$n_{w_{M_1}} = \frac{1^{n^2w}{}_{M_1}}{1^{nw}{}_{M_1}} = \frac{1 + w_{M_1M_1}}{1 - w_{M_1M_1}} \qquad [2-625]$$

unde $w_{M_1M_1}$ — probabilitatea etapei de creştere în care un capăt activ al lanţului terminat cu o unitate M_1 adiţionează la o unitate de acelaşi tip. Ea rezultă din parametrii de copolimerizare:

$$w_{M_1M_1} = \frac{r_1[M_1]}{r_1[M_1] + [M_2]} \qquad [2-626]$$

definind neuniformitatea lungimii secvenţei componentei M_1 prin:

$$u_{s_{M_1}} = \frac{n_{w_{M_1}}}{n_{n_{M_1}}} - 1. \qquad [2-627]$$

din ecuaţiile [2—624] şi [2—625] rezultă că:

$$u_{s_{M_1}} = w_{M_1M_1}$$

care se calculează simplu din raporturile reactivităţilor.

Informaţii importante privind secvenţarea rezultă din consideraţii statistice [707].

Într-un copolimer ideal distribuţia lungimii secvenţelor este *gaussiană*, iar lungimea medie a secvenţelor monomerului M_1 reprezintă valoarea reciprocă a fracţiunii molare a monomerului M_2. Cînd copolimerizarea este neideală calculele statistice se efectuează în funcţie de cerinţele valorilor r_1 şi r_2. Cînd r_1 şi r_2 sînt mici tendinţa de copolimerizare o depăşeşte mult pe cea de homopolimerizare, iar unităţile M_1 şi M_2, alternează de-a lungul lanţului. Relaţia între tendinţa de a forma secvenţe lungi „blocuri" şi produsul r_1r_2 pentru copolimeri binari de tip M_1M_2 poate fi reprezentată printr-o diagramă triunghiulară, după S. Igarashi [704]. Prin această metodă se urmăreşte reprezentarea fracţiunilor corespunzătoare legăturilor de tip $M_1—M_1$, $M_2—M_2$ şi $M_1—M_2$ din copolimerii formaţi, atunci cînd produsul rapoartelor reactivităţilor relative au valori diferite (Fig. 122). Diagrama se utilizează pentru estimarea tendinţei de alternare în orice copolimer considerînd compoziţia şi produsul rapoartelor reactivităţilor relative cunoscute.

C. Tosi [707] propune o metodă grafică îmbunătăţită (Fig. 123). El consideră un sistem ortogonal de coordonate şi reprezintă pe axele x şi y rapoartele $f_{11}/(f_{11} + f_{12})$ şi $f_{22}/(f_{22} + f_{21})$ unde f_{ij} este fracţiunea legăturilor de tip $M_i—M_j$ (raportul dintre numărul legăturilor de acest tip şi al numărului total). Aceste rapoarte, pentru o compoziţie constantă, variază cu produsul rapoartelor reactivităţilor relative şi pot fi deduse prin metoda

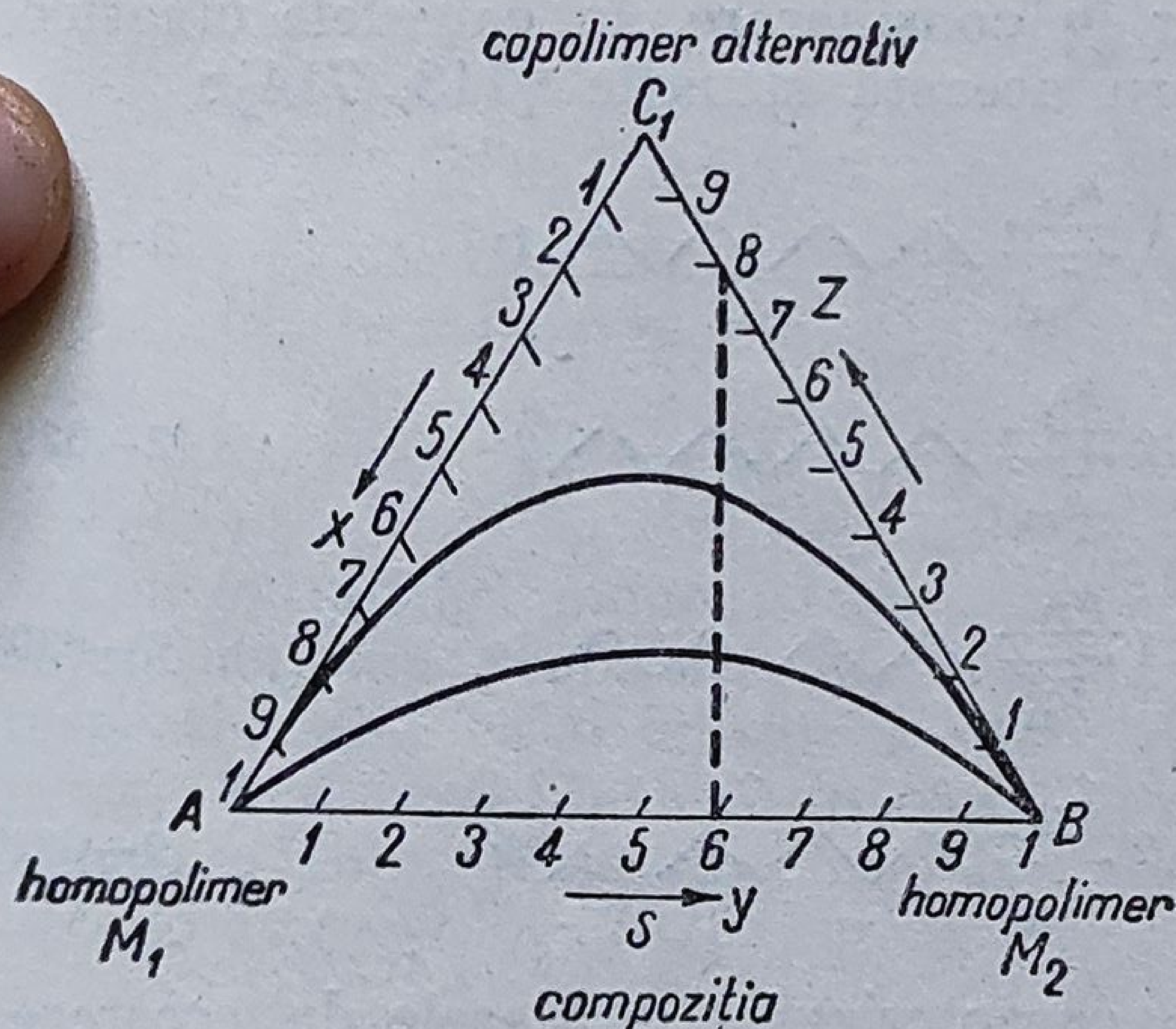


Fig. 122 Diagrama Igarashi [706]. Vîrfurile A, B ale triunghiului reprezintă homopolimerii puri M_1 şi M_2, C — un copolimer alternat, ideal. Laturile triunghiului în direcţia indicată pe figură — fracţiunile celor trei tipuri de legături. x, y, z — reprezintă respectiv fracţiunile legăturilor de tip $M_1—M_1$, $M_2—M_2$ şi $M_1—M_2$. Linia punctată defineşte polimeri de egală compoziţie cu aceeaşi tendinţă de alternare.

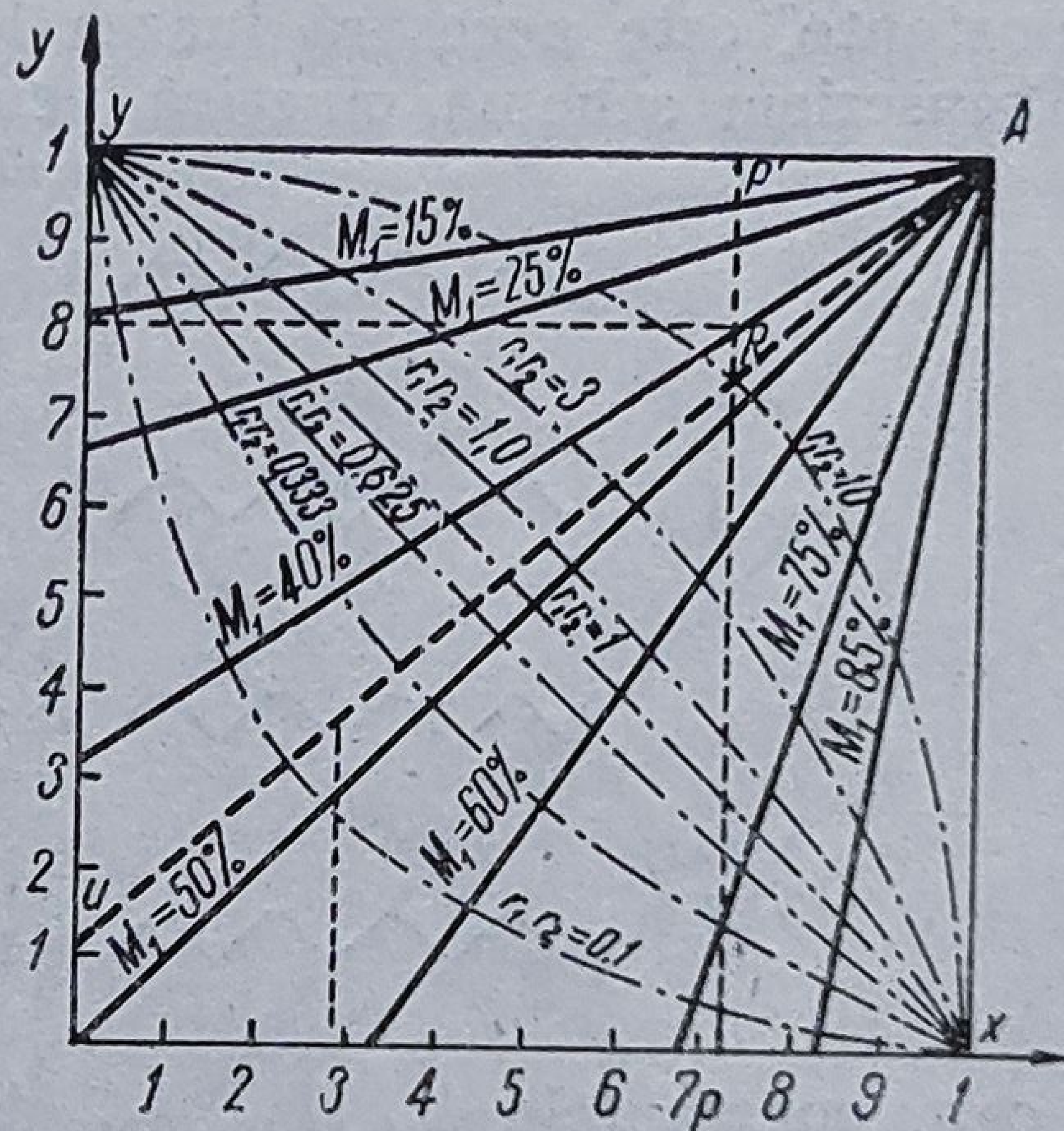


Fig. 123 Reprezentarea distribuţiei de compoziţie şi a secvenţării după Tosi [709]

aplicată de G. Natta [700]. Dacă din punctul P, aflat pe axa Ox, corespunzînd fracţiei legăturilor $M_1—M_1$ se ridică o paralelă P′P cu axa y şi din punctul Q de pe Oy corespunzînd fracţiei legăturilor $M_2—M_2$ o paralelă cu abscisa, matematic se poate arăta că pentru o compoziţie dată, intersecţia R a acestor linii, se găseşte pe dreapta AS formînd cu Ay unghiul $\alpha = tg^{-1}f(f = m_1/m_2)$ şi taie axa y în punctul S $(OS = 1 - f)$. Punctele definind copolimeri caracterizaţi prin acelaşi produs al reactivităţilor, dar de compoziţii diferite, determină curbe de egală distribuţie. Colţurile pătratului corespund valorilor limită ale lui r_1r_2 şi f. 0 — defineşte un copolimer alternat $(r_1r_2 = 0)$; A — un copolimer bloc $(r_1r_2 = \infty)$, y — homopolimer $M_2(f = 0)$, iar x — homopolimer $M_1(f = \infty)$.

Ecuaţiile de calcul cunoscute pentru distribuţia secvenţelor sînt valabile pentru copolimeri unitari. G. Markert [708—711] descrie o metodă ce dă posibilitatea determinării probabilităţii de secvenţare pentru produse caracterizate prin heterogenitate chimică.

Practic distribuţia secvenţelor poate fi determinată prin metode chimice (degradare oxidativă, enzimatică, hidroliză selectivă, degradare termică, transformări chimice ale copolimerilor, etc.) şi fizice (spectroscopie IR, UV, de masă, RMN, raze X, etc).

Caracterul ireversibil al copolimerizării. O altă simplificare utilizată în tratarea cinetică generală, realizată de F. R. Mayo, F. Lewis, F. T. Wall, T. Alfrey şi G. Goldfinger [642—645], în scopul stabilirii ecuaţiei generale de compoziţie, a fost considerarea caracterului ireversibil al copolimerizării. Pentru cazul cînd reacţiile de depolimerizare sînt totuşi importante, este necesară luarea lor în considerare, în calculele cinetice.

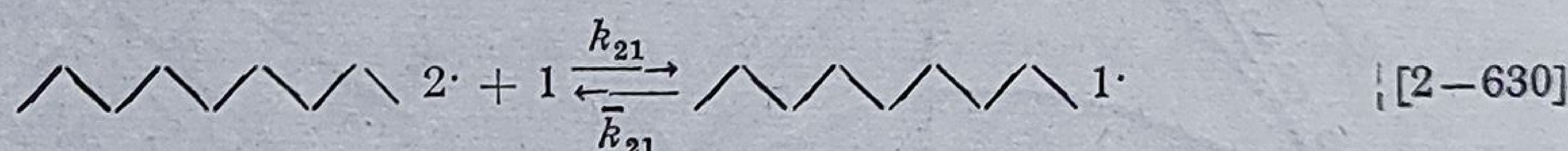
Transcriem schema cinetică pentru această situaţie [713, 714]:



[2—628]



[2—629]



[2—630]



[2—631]

în care constantele k_{11}, k_{12}, k_{21}, k_{22} caracterizează procesele de creştere, iar $\bar{k}_{11}$, $\bar{k}_{12}$, $\bar{k}_{21}$, $\bar{k}_{22}$ pe cele de depolimerizare.

Reacţiile de creştere sînt de ordinul doi, astfel că una din vitezele de reacţie va fi:

$$v_{11} = k_{11}[1\cdot][1] \quad [2-632]$$

în care [1·] — concentraţia capetelor active de tip 1, iar [1] — concentraţia în monomer M_1.

Reacţiile de depolimerizare sînt de ordinul unu, vitezele corespunzătoare putînd fi exprimate prin:

$$\bar{v}_{11} = \bar{k}_{11}[1\cdot][1 - m_{21}] \qquad [2-633]$$

$$\bar{v}_{12} = \bar{k}_{12}[2\cdot]m_{12} \qquad [2-634]$$

$$\bar{v}_{21} = \bar{k}_{21}[1\cdot]m_{21} \qquad [2-635]$$

$$\bar{v}_{22} = \bar{k}_{22}[2\cdot][1 - m_{12}] \qquad [2-636]$$

în care m_{21}, respectiv m_{12} fracţiunile macroradicalilor în creştere de tip $1^{\bullet}$ şi respectiv $2^{\bullet}$, care posedă o unitate penultimă de tip 2 respectiv 1:

$$m_{21} = \frac{[21\cdot]}{[11\cdot][21\cdot]}\ ;\ m_{12} = \frac{[12]}{[22\cdot] + [12\cdot]} \qquad [2-637]$$

Probabilităţile reacţiilor de creştere, prin care monomerii se fixează la un macroradical se pot exprima cu ajutorul vitezelor redate prin ecuaţiile [2—632] şi [2—633] — [2—636] (Fig. 124):

$$P_{11} = \frac{v_{11} - \bar{v}_{11}}{v_{11} - \bar{v}_{11} + v_{12} - \bar{v}_{12}}\ ; \qquad [2-638]$$

$$P_{12} = \frac{v_{12} - \bar{v}_{12}}{v_{11} - \bar{v}_{11} + v_{12} - \bar{v}_{12}}\ ;$$

$$P_{21} = \frac{v_{21} - \bar{v}_{21}}{v_{21} - \bar{v}_{21} + v_{22} - \bar{v}_{22}}\ ;$$

$$P_{22} = \frac{v_{22} - \bar{v}_{22}}{v_{21} - \bar{v}_{21} + v_{22} - \bar{v}_{22}}$$

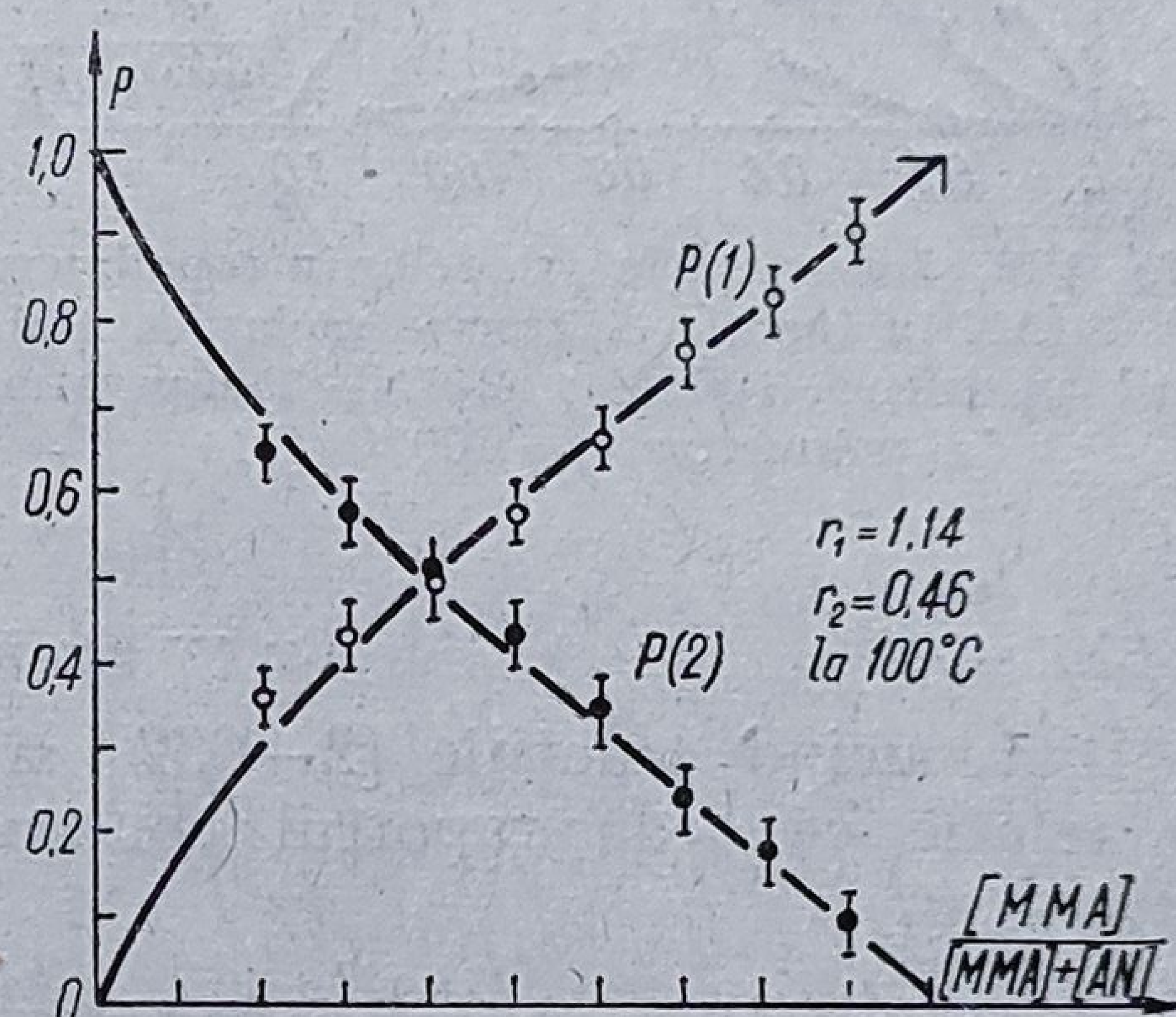


Fig. 124 Reprezentarea probabilităţilor de creştere în funcţie de fracţia molară a MMA din amestec: 1-MMA; 2-AN. Temperatura de polimerizare = 100 °C [714]

Concentraţiile monomerilor în copolimer, sau probabilităţile $P_{(1)}$ respectiv $P_{(2)}$ ca o unitate 1 respectiv 2 să se întîlnească în copolimer, se pot calcula din probabilităţile de creştere [702] (Fig. 125).

$$P_{(1)} = \frac{P_{21}}{P_{12} + P_{21}}\ ;\ P_{(2)} = \frac{P_{12}}{P_{\cdot 2} + P_{21}} \qquad [2-639]$$

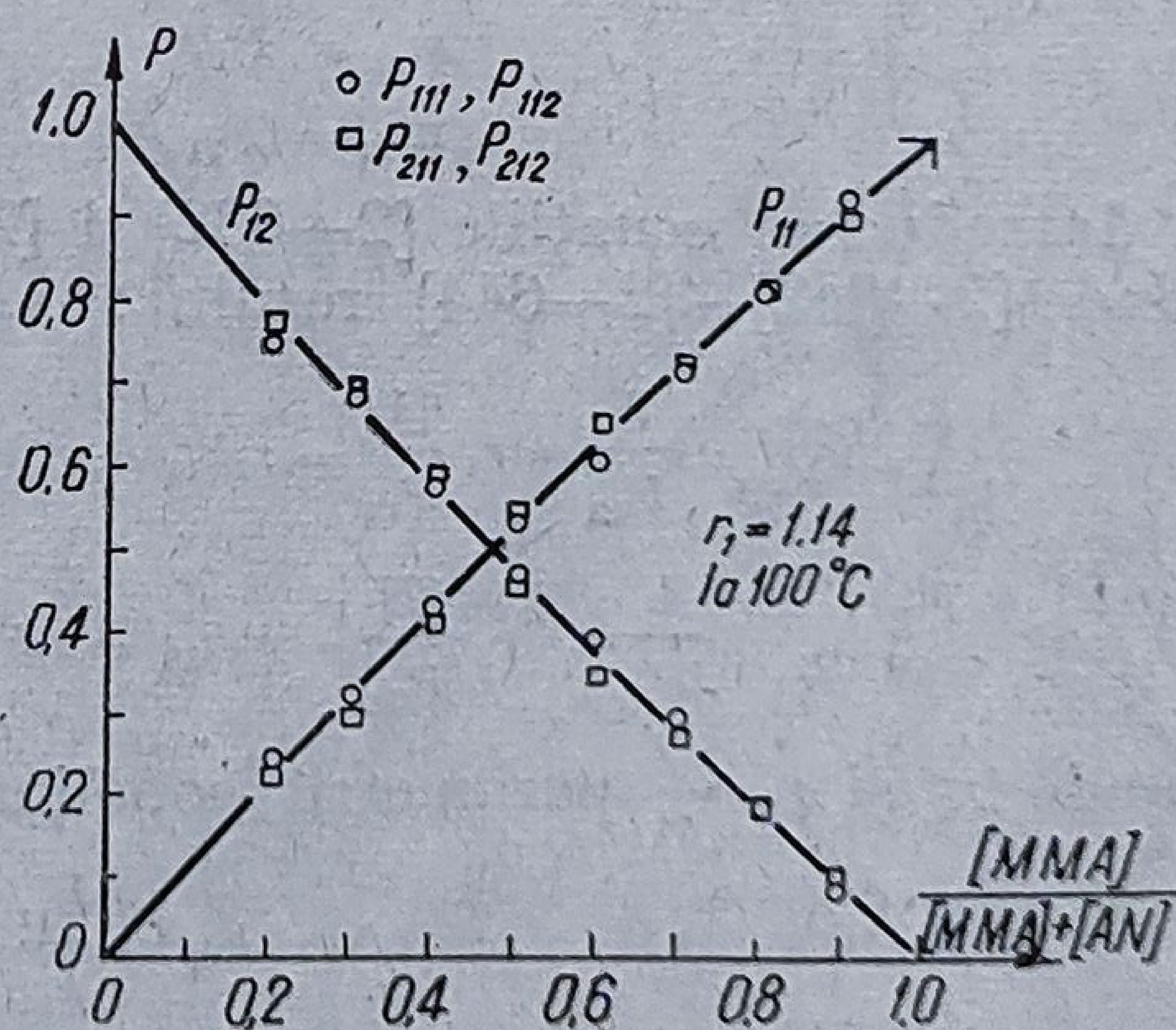


Fig. 125 Concentraţia monomerilor în copolimerul MMA/AN în funcţie de fracţia molară a MMA: 1-MMA; 2-AN. Temperatura de polimerizare = 100 °C [714]

Concentraţiile secvenţelor mai lungi ale produsului sînt egale fie că se calculează din concentraţia mo-

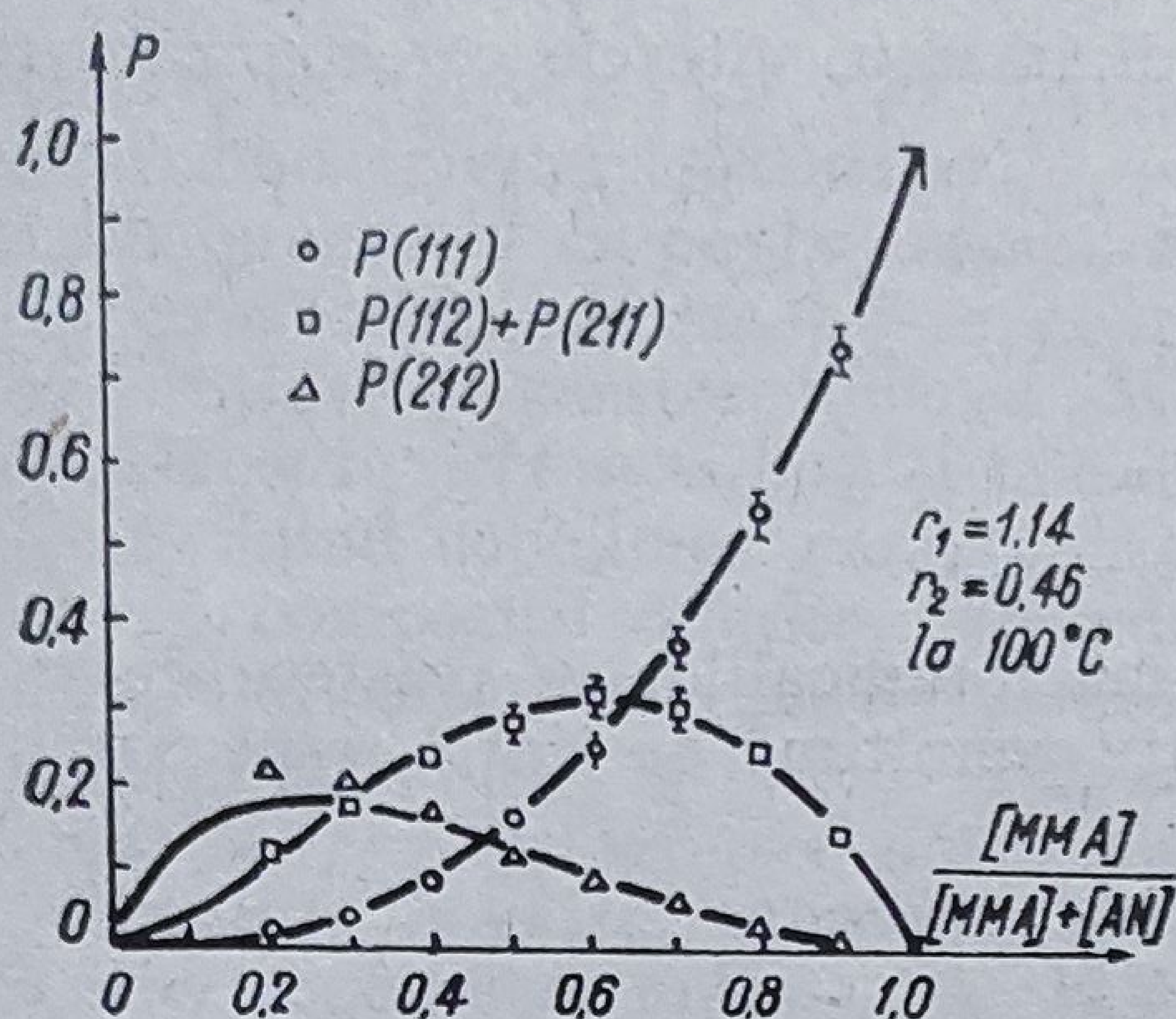


Fig. 126 Concentraţia triadelor în copolimerul MMA/AN în funcţie de fracţia molară a MMA din amestec: 1-MMA; 2-AN. Temperatura de polimerizare = 100°C [714]

nomerilor în copolimer sau din produsul probabilităţilor (ec. [2—638]). Concentraţia triadelor în sistemul metacrilat de metil/nitril acrilic atunci cînd copolimerizarea decurge în condiţii distructive rezultă din figura 126. Pentru probabilitatea $P_{(12122)}$ a 12122 — pentadelor, rezultă:

$$P_{(12122)} = P_{(1)}P_{12}P_{21}P_{12}P_{22} \quad [2-640]$$

Se elimină din ecuaţiile [2—638] concentraţiile centrelor active şi mărimile m_{21} şi m_{12}, astfel că probabilităţile P rămîn funcţie doar de concentraţia monomerilor în amestec şi constantele vitezelor de reacţie. În virtutea principiului staţionarităţii se poate scrie:

$$v_{21} - \bar{v}_{21} = v_{12} - \bar{v}_{12} \quad [2-641]$$

Introducînd ecuaţiile [2—632] şi [2—633—2—636] în [2—641] rezultă o relaţie ce redă raportul concentraţiilor centrelor active şi mărimilor m_{21} şi m_{12}:

$$\frac{[1^\cdot]}{[2^\cdot]} = \frac{k_{21}[1] + \bar{k}_{12}m_{12}}{k_{12}[2] + k_{21}m_{21}} \quad [2-642]$$

m_{21} — reprezintă probabilitatea ca penultima unitate a unui centru activ $1^\cdot$ să întîlnească o unitate 2; de asemenea m_{21} reprezintă probabilitatea P_{12} ca un centru activ $1^\cdot$ să întîlnească o unitate 2. Deci:

$$m_{21} = P_{12} \qquad 1 - m_{21} = P_{11} \quad [2-643]$$

$$m_{12} = P_{21} \qquad 1 - m_{12} = P_{22} \quad [2-644]$$

Introducînd ecuaţiile [2—632] şi [2—633]—[2—636] în [2—641] şi folosind [2—642]—[2—644] rezultă:

$$\frac{2}{P_{12}} = r_1\frac{[1]}{P_{11}} - r_1k_{11} + r_1k_{12}^*\frac{P_{21}}{P_{11}} - k_{12}^*(k_{11}r_1 - k_{21}^*)\frac{P_2}{[1]} \quad [2-645]$$

$$\frac{1}{P_{21}} = r_2\frac{[2]}{P_{22}} - r_2k_{22} + r_2k_{21}^*\frac{P_{12}}{P_{22}} - k_{21}^*(k_{22}r_2 - k_{12}^*)\frac{P_{11}}{[2]} \quad [2-646]$$

unde r_1 şi r_2 — parametrii copolimerizării, iar:

$$k_{11} = \frac{\bar{k}_{11}}{k_{11}}; \quad k_{12}^* = \frac{\bar{k}_{12}}{k_{21}}$$

$$k_{21}^* = \frac{\bar{k}_{21}}{k_{12}}; \quad k_{22} = \frac{\bar{k}_{22}}{k_{22}} \quad [2-647]$$

constantele depolimerizării.

Probabilitățile de creștere din ecuațiile [2—645] și [2—646] se pot determina fie experimental din concentrațiile secvențelor fie prin calcul, cu ajutorul ecuației [2—640]. Concentrațiile monomerilor [1] și [2] se cunosc din compoziția amestecului. În ecuațiile [2—645] și [2—646] mai rămîn totuși încă șase necunoscute, ce se pot determina însă numeric prin analiza a trei compoziții diferite, copolimerizate în condiții identice.

În afară de acest caz general, mai pot apare și unele situații speciale ca:

$$k_{11} \neq 0,\ k^*_{21} \neq 0;\ k^*_{12} = k_{22} = 0$$

condiție ce se îndeplinește atunci cînd numai monomerul 1 sufere depolimerizarea. Ecuațiile [2—645] și [2—646] se simplifică astfel la:

$$\frac{2}{P_{12}} = r_1 \frac{[1]}{P_{11}} - r_1 k_{11} \qquad [2—648]$$

$$\frac{1}{P_{12}} \times \frac{P_{22}}{P_{21}} = r_2 \frac{[2]}{P_{12}} + r_2 k^*_{21} \qquad [2—649]$$

Trasînd grafic valorile cunoscute experimental $[2]/P_{12}$— $[1]/P_{11}$, se obțin drepte a căror pantă și tăietură pe axă reprezintă valorile r_1 și k_{11} (Fig. 127). Acest caz mai conține:

$$k_{11} \neq 0; \quad k^*_{21} = k^*_{12} = k_{22} = 0$$

$$k^*_{21} \neq 0; \quad k_{11} = k^*_{12} = k_{22} = 0$$

Expresiile pentru cazul cînd monomerul M_2 se depolimerizează se obțin prin înlocuirea corespunzătoare a indicilor.

Un alt caz special este definit de condiția: $k_{11} \neq 0,\ k_{22} \neq 0;\ k^*_{12} = k^*_{21} = 0$ și se realizează atunci cînd ambii monomeri suferă depolimerizarea și numai stadiile de homopolimerizare sînt reversibile. Ecuațiile [2—645] și [2—646] reprezintă drepte, din pantele și tăieturile lor pe abscisă determinîndu-se r și constantele de depolimerizare:

$$\frac{2}{P_{12}} = r_1 \frac{[1]}{P_{11}} - r_1 k_{11};\ \frac{[1]}{P_{21}} = r_2 \frac{[2]}{P_{22}} - r_2 k_{22} \qquad [2—650]$$

În sfîrșit, cînd $k^*_{12} \neq 0,\ k^*_{21} \neq 0,\ k_{11} = k_{22} \neq 0$ homopolimerii prin ei înșiși nu se depolimerizează, dar treptele ce alternează sînt reversibile.

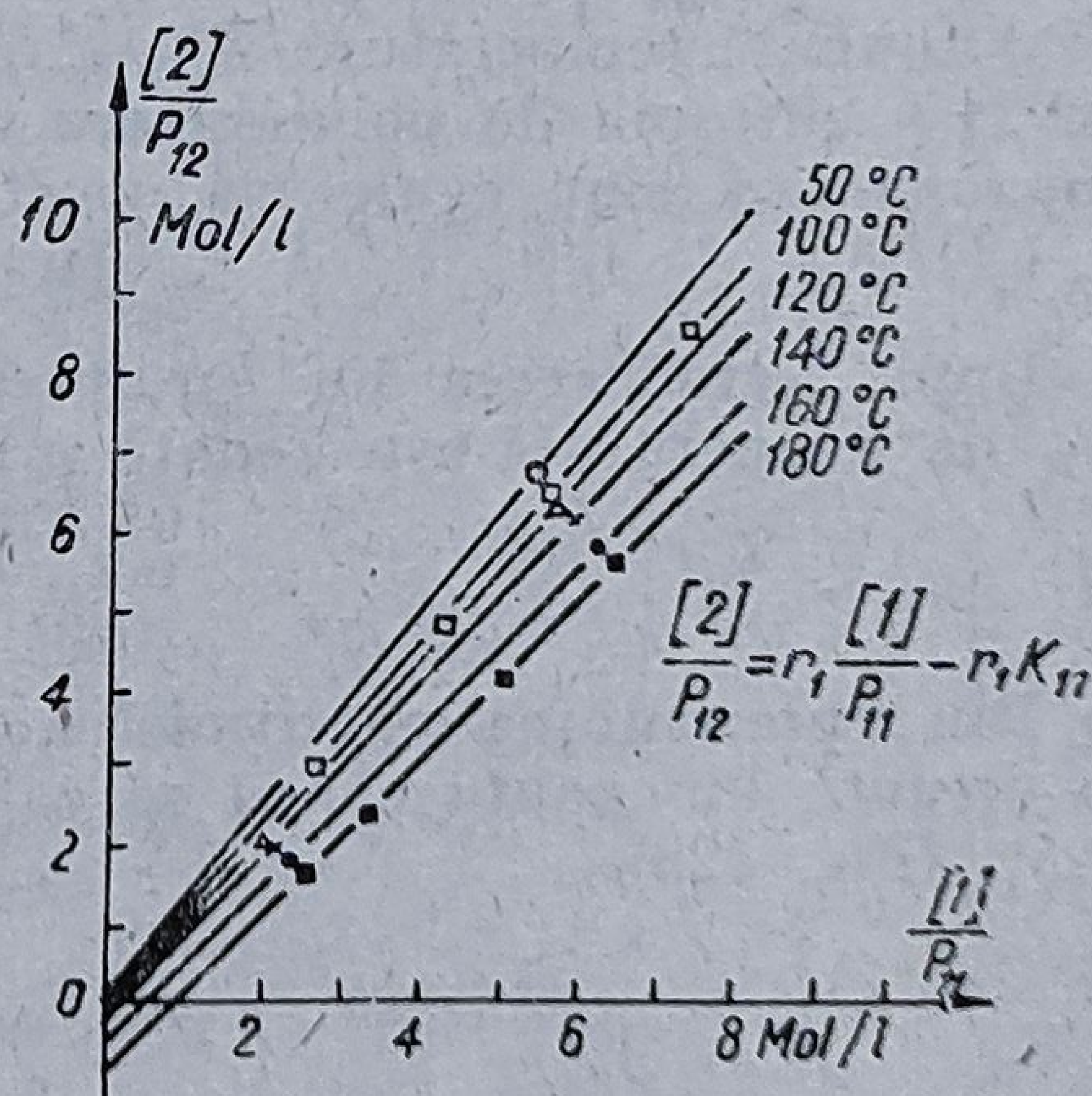


Fig. 127 Determinarea parametrilor de copolimerizare și constantelor de depolimerizare în cazul copolimerizării metacrilatului de metil și nitrilului acrilic [471]

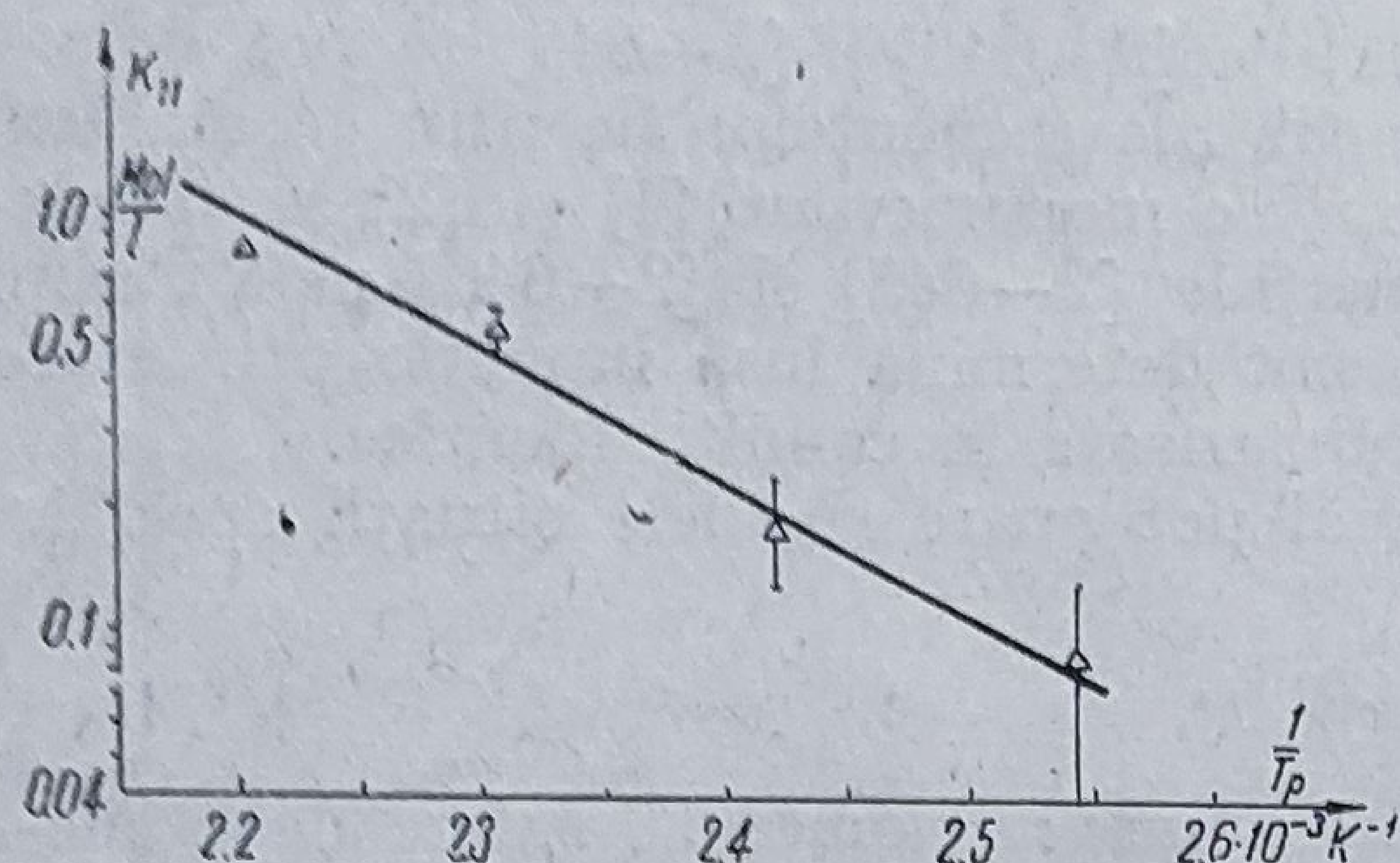


Fig. 128 Reprezentarea constantei de depolimerizare în funcţie de reciproca temperaturii [714]

În acest caz ecuaţiile [2—645] şi [2—646] pot fi transcrise sub forma:

$$1 = r_1 \frac{[1]P_{12}}{P_{11}[2]} + r_1 k_{12}^* \frac{P_{21} \cdot P_{12}}{P_{11}[2]} + k_{12}^* k_{21}^* \frac{P_{21} \cdot P_{12}}{[1]\ [2]} \quad [2-651]$$

$$1 = r_2 \frac{[2]P_{21}}{P_{22}[1]} + r_2 k_{21}^* \frac{P_{12} \cdot P_{21}}{P_{22}[1]} + k_{21}^* k_{12}^* \frac{P_{12} \cdot P_{21}}{[2]\ [1]}$$

Din tăieturile pe axele de coordonate rezultă:

$$\frac{1}{r_1}, \frac{1}{r_1 k_{12}^*}, \frac{1}{k_{12}^* k_{21}^*}$$

$$\frac{1}{r_2}, \frac{1}{r_2 k_{21}^*}, \frac{1}{k_{21}^* k_{12}^*}$$

se determină constantele necunoscute. Dependenţa lor de temperatură rezultă din considerarea ecuaţiei pentru echilibrul polimerizare — depolimerizare. Pentru un amestec ideal se poate scrie:

$$T_{ech} = \frac{\Delta H}{\Delta S^\circ + R \ln [M]_{ech}} \quad [2-652]$$

în care: $[M]_{ech}$ este concentraţia la echilibru a monomerilor, instaurată la o anumită temperatură T_{ech}. ΔH. este entalpia molară de polimerizare, ΔS° — entropia de polimerizare standard. Concentraţiile la echilibru ale monomerilor sînt egale cu constantele de depolimerizare k_{11}:

$$[M]_{ech} = k_{11} \quad [2-653]$$

După introducerea lui k_{11} în ecuaţia [2—652], dependenţa constantei k_{11} de temperatură este redată prin:

$$\ln k_{11} = \frac{\Delta H_{11}}{RT} - \frac{\Delta S_{11}^0}{R} \quad [2-654]$$

Din reprezentarea logaritmică a constantei k_{11} în funcţie de $1/T$, rezultă o dreaptă din panta căreia se calculează ΔH_{11}, iar din tăietura pe axă: ΔS_{11}^0 (Fig. 128).

2.6.1.2. Copolimerizarea multicomponentă

Primele cercetări teoretice şi experimentale asupra *copolimerizării multicomponente*, s-au realizat cu 45 de ani în urmă. Dacă în 1950 existau doar cîteva lucrări asupra acestui subiect, începînd din 1960 numărul lor a crescut rapid.

Polimerizarea sistemelor multicomponente reprezintă unul dintre mijloacele de mare eficacitate pentru creierea unei game de polimeri cu spectru larg de proprietăţi fizice şi chimice. În genere se cunoaşte că polimerizarea în comun a cel puţin trei monomeri, judicios selectaţi, poate asigura prezenţa unor grupe funcţionale capabile să formeze legături transversale în reacţii ulterioare (copolimeri vinilici şi diene), mărirea solubilităţii copolimerului prin introducerea unui component cu dipol, caracterizat prin moment redus sau ecranat, care micşorează sau anihilează energia legăturilor secundare (cazul polimerilor filabili în care se introduc compuşi de tipul esterilor vinilici, acrilici, metacrilici, etc.), îmbunătăţirea proprietăţilor adezive prin adăugarea unor cantităţi determinate de monomeri polari, mărirea afinităţii faţă de coloranţi, prin introducerea monomerilor cu grupe funcţionale adecvate (polimeri destinaţi fabricării fibrelor), obţinerea proprietăţilor elastice într-un interval larg de temperaturi, etc.

Problema polimerizării a mai mult de 2 monomeri este cu totul similară, celei binare. Pentru tratarea cinetică se pleacă de la condiţii staţionare, luînd în considerare viteza de dispariţie a monomerilor ca o funcţie a constantelor de viteză caracteristice şi a concentraţiilor monomerilor şi radicalilor în creştere.

T. Alfrey Jr. şi G. Goldfinger [716] au arătat că în cazul polimerizării a trei monomeri există nouă reacţii de propagare posibile:


$$-M_1^{\bullet} + M_1 \rightarrow -M_1M_1^{\bullet} \qquad [2-655]$$


$$-M_1^{\bullet} + M_2 \rightarrow -M_1M_2^{\bullet} \qquad [2-656]$$


$$-M_1^{\bullet} + M_3 \rightarrow -M_1M_3^{\bullet} \qquad [2-657]$$


$$-M_2^{\bullet} + M_1 \rightarrow -M_2M_1^{\bullet} \qquad [2-658]$$


$$-M_2^{\bullet} + M_2 \rightarrow -M_2M_2^{\bullet} \qquad [2-659]$$


$$-M_2^{\bullet} + M_3 \rightarrow -M_2M_3^{\bullet} \qquad [2-660]$$


$$-M_3^{\bullet} + M_1 \rightarrow -M_3M_1^{\bullet} \qquad [2-661]$$


$$-M_3^{\bullet} + M_2 \rightarrow -M_3M_2^{\bullet} \qquad [2-662]$$


$$-M_3^{\bullet} + M_3 \rightarrow -M_3M_3^{\bullet} \qquad [2-663]$$

Viteza de consum a monomerilor va fi:

$$\frac{-d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^{\bullet}][M_1] + k_{21}[M_2^{\bullet}][M_1] + k_{31}[M_3^{\bullet}][M_1] \qquad [2-664]$$

$$\frac{-d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^{\bullet}][M_2] + k_{22}[M_2^{\bullet}][M_2] + k_{32}[M_3^{\bullet}][M_2] \qquad [2-665]$$

$$\frac{-d[M_3]}{dt} = k_{13}[M_1^{\bullet}][M_3] + k_{23}[M_2^{\bullet}][M_3] + k_{33}[M_3^{\bullet}][M_3] \qquad [2-666]$$

Condiţiile de staţionaritate:

$$k_{12}[M_1^{\bullet}][M_2] + k_{13}[M_1^{\bullet}][M_3] = k_{21}[M_2^{\bullet}][M_1] + k_{31}[M_3^{\bullet}][M_1] \qquad [2-667]$$

$$k_{21}[M_2^{\bullet}][M_1] + k_{23}[M_2^{\bullet}][M_3] = k_{12}[M_1^{\bullet}][M_2] + k_{32}[M_3^{\bullet}][M_2] \qquad [2-668]$$

$$k_{31}[M_3^{\bullet}][M_1] + k_{32}[M_3^{\bullet}][M_2] = k_{13}[M_1^{\bullet}][M_3] + k_{23}[M_2^{\bullet}][M_2] \qquad [2-669]$$

care arată că vitezele de formare și consum a radicalilor $M_1^{\bullet}$, $M_2^{\bullet}$ și $M_3^{\bullet}$ sînt egale.

Combinarea ecuațiilor a condus la următoarea relație, valabilă pentru *terpolimerizare*:

$$d[M_1] : d[M_2] : d[M_3] = [m_1] : [m_2] : [m_3] =$$

$$= [M_1]\left\{\frac{[M_1]}{r_{31}\cdot r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{21}\cdot r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{31}\cdot r_{23}}\right\}\left\{[M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}}\right\} :$$

$$: [M_2]\left\{\frac{[M_1]}{r_{12}\cdot r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{12}\cdot r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{32}\cdot r_{13}}\right\}\left\{\frac{[M_1]}{r_{21}} + [M_2] + \frac{[M_3]}{r_{23}}\right\} : \quad [2-670]$$

$$: [M_3]\left\{\frac{[M_1]}{r_{13}\cdot r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{23}\cdot r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}\cdot r_{23}}\right\}\left\{\frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{23}} + [M_3]\right\}$$

unde:

$r_{ij} = \frac{k_{ii}}{k_{ij}}$ și m_i — concentrația monomerilor în terpolimer.

În tabela 112 sînt redate compozițiile experimentale ale cîtorva terpolimeri în comparație cu valorile calculate după A l f r e y — G o l d f i n g e r [716]. Raporturile de reactivitatea și reactivitățile sînt cuprinse în tabelele 113 și 114.

T. A l f r e y și G. G o l d f i n g e r [716] au arătat de asemenea unele cazuri particulare, cînd unul sau doi monomeri din amestecul de reacție sînt incapabili de *autopropagare*. Au rezultat ecuații complicate care nu și-au găsit utilizări ulterioare. Datele din tabelele 115 și 116 verifică ecuațiile propuse.

Totuși atunci cînd M_1 și M_2 nu pot adiționa la ei înșiși sau reciproc, se pot scrie relațiile:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = 1 + \frac{r_{12}[M_1]}{[M_2]} + \frac{r_{12}[M_3]}{r_{13}[M_2]} \quad [2-671]$$

$$\frac{[m_2]}{[m_3]} = \frac{r_{13}[M_2]}{r_{12}[M_3]};\ \frac{[m_1]}{[m_3]} = 1 + \frac{r_{13}[M_1]}{[M_3]} + \frac{r_{13}[M_2]}{r_{12}[M_3]}$$

C. W a l l i n g și c o l a b. [717] au aplicat acest mod de tratare spre a determina vitezele competitive de adiție a α-metilstirenilor substituiți la radicalul anhidridei maleice, obținînd:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{31}[M_1]}{k_{32}[M_2]} \quad [2-672]$$

unde M_1 și M_2 sînt α-metilstireni substituiți, iar M_3-anhidrida maleică. Tabela 114 arată, efectele substituienților din nucleul aromatic asupra reactivității în raport cu radicalul anhidridei maleice.

Într-o manieră similară C. W a l l i n g și E. R. B r i g g s [719] au rezolvat problema pentru sisteme constituite din n monomeri în care $n > 3$.

Tabela 112

Compararea valorilor experimentale ale compoziției cîtorva polimeri cu cele calculate cu ecuația Alfrey-Goldfinger [717]

Monomerii	% molare	Copolimer % mol.	
		Găsit	Calculat
Stiren	31,24	43,4	44,3
Metacrilat de metil	31,12	39,4	41,2
Clorură de viniliden	37,64	17,2	14,5
Metacrilat de metil	35,10	50,8	54,3
Nitril acrilic	28,24	28,3	29,7
Clorură de viniliden	36,66	20,9	16,0
Stiren	34,03	52,8	52,4
Nitril acrilic	34,49	36,7	40,5
Clorură de viniliden	31,48	10,5	7,1
Stiren	35,92	44,7	43,6
Metacrilat de metil	36,02	26,1	29,2
Nitril acrilic	28,05	29,2	26,2
Stiren	53,23	52,6	52,9
Metacrilat de metil	86,51	20,2	23,2
Nitril acrilic	20,26	27,2	23,9
Stiren	28,32	38,4	41,4
Metacrilat de metil	28,24	23,0	22,7
Nitril acrilic	43,44	38,6	35,9
Stiren	27,76	36,4	36,8
Metacrilat de metil	52,06	40,6	43,8
Nitril acrilic	20,28	23,0	19,4
Stiren	15,88	41,5	40,4
Metacrilat de metil	57,65	56,2	58,0
Clorură de vinil	26,47	2,3	1,6
Stiren	51,05	72,1	71,8
Acrilat de metil	20,59	26,1	27,1
Clorură de vinil	28,36	1,8	1,1
Stiren	20,03	50,9	49,9
Nitril acrilic	59,95	48,4	49,5
Clorură de vinil	20,02	0,7	0,6
Stiren	20,00	55,2	55,8
Nitril acrilic	20,00	40,3	41,3
Clorură de vinil	60,00	4,5	2,9
Nitril acrilic	90,00	71,1	66,1
Acrilat de metil	5,00	8,9	5,6
2-vinilpiridină	5,00	20,0	28,3
Nitril acrilic	80,00	58,3	51,3
Acrilat de metil	10,00	11,0	9,0
2-vinilpirolidonă	10,00	30,7	39,7
Nitril acrilic	70,00	47,5	36,2
2-vinilpiridină	15,00	41,8	51,1
Acrilat de metil	15,00	10,7	12,7
Nitril acrilic	50,00	48,4	30,3
Acrilat de metil	30,00	12,9	20,6
2-vinilpiridină	20,00	38,7	49,1
Stiren	33,33	50,7	54,6
Acrilat de etilhexil	33,33	25,0	24,0
Acrilat de glicidil	33,33	24,3	21,4

Tabela 113

Rapoartele de reactivitate ale monomerilor [719]

M_1	M_2	r_1	r
Stiren	Metacrilat de metil	0,50±0,02	0,50±0,02
Stiren	Clorură de viniliden	2,0 ±0,1	0,14±0,05
Metacrilat de metil	Clorură de viniliden	2,53±0,1	0,24±0,03
Metacrilat de metil	Nitril acrilic	1,20±0,14	0,15±0,07
Nitril acrilic	Clorură de viniliden	0,91±0,1	0,37±0,1
Stiren	Nitril acrilic	0,41±0,08	0,04±0,04
Stiren	Acrilat de metil	0,75±0,1	0,20±0,05
Stiren	Clorură de vinil	35	0,067
Acrilat de metil	Clorură de vinil	9	0,083
Nitril acrilic	Clorură de vinil	3,7	0,074
Nitril acrilic	Acrilat de metil	0,51	1,37
Nitril acrilic	2-vinilpiridină	0,087	2,13
2-vinilpiridină	Acrilat de metil	8,38	0,26
Stiren	2-etilhexilacrilat	0,91	0,29
2-etilhexilacrilat	Glicidil acrilat	0,98	1,08
Stiren	Glicidil acrilat	0,73	0,25

Tabela 114

Reactivitățile relative ale α-metilstirenilor substituiţi în raport cu macroradicalul anhidridei maleice [153]

Substituientul	Reactivitatea
p-$N(CH_3)_2$	300
p-OCH_3	18,5 ±4
p-CH_3	1,72±0,12
fără	1,00
p-F	0,72±0,10
p-Cl	0,79±0,02
p-Br	0,73±0,15
m-Br	0,96±0,14
p-CN	0,96±0,57

Tabela 115

Polimerizarea tri- și tetracomponentă la 60 °C [153]

Amestecul inițial		Durata h	Randament % greutate	Copolimer	
Conținutul % molare	Monomeri			Găsit % molare	Calculat % molare
31,4	Stiren	16	18,2	43,4	44,3
31,12	Metacrilat de metil			39,4	41,2
37,64	Clorură de viniliden			17,2	14,5
35,10	Metacrilat de metil	12	18,1	50,8	54,3
28,24	Nitril acrilic			28,3	29,7
36,66	Clorură de viniliden			20,9	16,0
34,03	Stiren	8	16,5	52,8	52,4
34,49	Nitril acrilic			36,7	40,5
31,48	Clorură de viniliden			10,5	7,1
35,92	Stiren	3,5	13,6	44,7	43,6
36,03	Metacrilat de metil			26,1	29,2
28,05	Nitril acrilic			29,2	26,2
53,23	Stiren	5,75	15,4	52,6	52,9
26,51	Metacrilat de metil			20,2	23,2
20,26	Nitril acrilic			27,2	23,9
28,32	Stiren	4,5	18,4	38,4	41,4
28,24	Metacrilat de metil			23,0	22,7
43,44	Nitril acrilic			38,6	35,9
27,76	Stiren	5,75	17,2	36,4	36,8
52,06	Metacrilat de metil			40,6	43,8
20,18	Nitril acrilic			23,1	19,4
25,21	Stiren	8,5	18,9	40,7	41,0
25,48	Metacrilat de metil			25,5	27,3
25,40	Nitril acrilic			25,8	24,8
23,91	Clorură de viniliden			8,0	6,9

Tabela 116

Prezicerea compoziției polimerului multicomponent [153]

Monomerul	Compoziția inițială a monomerului % greutate	Compoziția propriu-zisă a polimerului % greutate	Compoziția polimerului, determinată analitic % greutate
Stiren	32,0	65,7	67,1
Nitril acrilic	48,8	33,7	32,5
Clorură de vinil	19,2	0,6	0,4
Stiren	30,2	70,5	70,4
Nitril acrilic	15,4	26,4	26,2
Clorură de vinil	54,4	3,1	3,4
Stiren	60	75,5	76,1
Acrilat de metil	20	23,4	22,8
Clorură de vinil	20	1,1	1,1

Vitezele de consum ale monomerilor în acest caz sînt:

$$\begin{aligned}
\frac{-\mathrm{d}[M_1]}{\mathrm{d}t} &= k_{11}[M_1^{\bullet}][M_1] + k_{21}[M_2^{\bullet}][M_1] + \ldots + k_{n_1}[M_n^{\bullet}][M_1] \\
\frac{-\mathrm{d}[M_2]}{\mathrm{d}t} &= k_{12}[M_1^{\bullet}][M_2] + k_{22}[M_2^{\bullet}][M_2] + \ldots + k_{n2}[M_n^{\bullet}][M_2] \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
\frac{-\mathrm{d}[M_n]}{\mathrm{d}t} &= k_{1n}[M_1^{\bullet}][M_n] + k_{2n}[M_2^{\bullet}][M_n] + \ldots + k_{nn}[M_n^{\bullet}][M_n]
\end{aligned} \qquad [2-673]$$

Starea staţionară poate fi exprimată prin ecuaţiile:

$$\begin{aligned}
& k_{12}[M_1^{\bullet}][M_2] + k_{13}[M_1^{\bullet}][M_3] + \ldots + k_{1n}[M_1^{\bullet}][M_n] = \\
&= k_{21}[M_2^{\bullet}][M_1] + k_{31}[M_3^{\bullet}][M_1] + \ldots + k_{n1}[M_n^{\bullet}][M_1] \\
& k_{21}[M_2^{\bullet}][M_1] + k_{23}[M_2^{\bullet}][M_3] + \ldots + k_{2n}[M_2^{\bullet}][M_n] = \\
&= k_{12}[M_1^{\bullet}][M_2] + k_{32}[M_3^{\bullet}][M_2] + \ldots + k_{n2}[M_n^{\bullet}][M_2] \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
& k_{n1}[M_n^{\bullet}][M_1] + k_{n2}[M_n^{\bullet}][M_2] + \ldots + k_{n,n-1}[M_n^{\bullet}][M_{n-1}] = \\
&= k_{1n}[M_1^{\bullet}][M_n] + k_{2n}[M_2^{\bullet}][M_n] + \ldots + k_{n-1,n}[M_{n-1}^{\bullet}][M_n]
\end{aligned} \qquad [2-674]$$

Prin introducerea ecuaţiei [2—674] în [2—673] şi efectuarea unor transformări matematice, rezultă următoarele ecuaţii ale copolimerizării multicomponente:

$$\begin{aligned}
& \mathrm{d}[M_1] : \mathrm{d}[M_2] : \ldots \mathrm{d}[M_n] = [m_1] : [m_2] \ldots [m_n] = \\
&= [M_1]D_1 \left\{ [M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} + \ldots + \frac{[M_n]}{r_{1n}} \right\} : \\
&: [M_2]D_2 \left\{ \frac{[M_1]}{r_{21}} + [M_2] + \frac{[M_3]}{r_{23}} + \ldots + \frac{[M_n]}{r_{2n}} \right\} : \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
&: [M_n]D_n \left\{ \frac{[M_1]}{r_{n1}} + \frac{[M_2]}{r_{n2}} + \frac{[M_3]}{r_{n3}} + \ldots + \frac{[M_{n-1}]}{r_{n,n-1}} + [M_n] \right\}
\end{aligned} \qquad [2-675]$$

unde: $D_1 \ldots D_n$ sînt valori redate sub formă de determinanţi de forma [2—676]. Ecuaţia [2—675] permite calculul compoziţiei unui copolimer format din n — monomeri, dacă se cunoaşte concentraţia monomerilor şi $n(n-1)$ raporturi de reactivitate, determinate din datele copolimerizări binare.

$$D_1 = \begin{vmatrix}
-\dfrac{1}{r_{n1}} & \dfrac{1}{r_{21}} & \dfrac{1}{r_{31}} & \dfrac{1}{r_{n-1,n}} \\
-\dfrac{[M_2]}{r_{n2}} & -\left(\dfrac{[M_1]}{r_{21}} + \dfrac{[M_3]}{r_{23}} + \ldots + \dfrac{[M_n]}{r_{2n}}\right) & \dfrac{[M_2]}{r_{32}} + \ldots + & \dfrac{[M_2]}{r_{n-1,2}} \\
-\dfrac{[M_3]}{r_{n3}} & \dfrac{[M_3]}{r_{23}} & -\dfrac{[M_1]}{r_{31}} + \dfrac{[M_2]}{r_{32}} + \ldots + & \dfrac{[M_n]}{r_{3n}} \ldots\ldots \\
\ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\
-\dfrac{[M_{n-1}]}{r_{n,n-1}} & \ldots\ldots\ldots & \ldots\ldots \dfrac{[M_1]}{r_{n-1,1}} + & \dfrac{[M_2]}{r_{n-1,2}} + \dfrac{[M_n]}{r_{n-1,n}}
\end{vmatrix} \qquad [2-676]$$

După cunoștințele noastre în literatura de specialitate este citat un singur caz al copolimerizării sistemelor conținînd mai mult de trei monomeri, pornind de la stiren, metacrilat de metil, nitril acrilic și clorură de viniliden, realizat de C. Walling și E. R. Briggs [719].

T. Alfrey și C. C. Price [720] au stabilit în anul 1947 relații empirice pentru reactivitățile copolimerizării binare r_1 și r_2:

$$r_1 = (Q_1/Q_2)\ exp\ [-e_1(e_1 - e_2)] \qquad [2-677]$$

$$r_2 = (Q_2/Q_1)\ exp\ [-e_2(e_2 - e_1)] \qquad [2-678]$$

unde: Q_1, Q_2 — mărimi legate de stabilitatea de rezonanță a monomerilor M_1 și M_2; e_1, e_2 — mărimi exprimînd polaritatea monomerilor.

R. G. Fordyce, E. C. Chapin și G. Ham [721] au înlocuit rapoartele de reactivitate în ecuațiile [2—670] și [2—675] cu valorile rezultînd din schema $Q - e$:

$$r_{ij} = \frac{Q_i}{Q_j} exp \{-e_i(e_i - e_j)\} \qquad [2-679]$$

rezultînd:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]^2 Q_1^2 e^{-e_1^2} + [M_1][M_2]Q_1Q_2 e^{-e_1e_2} + \ldots + [M_1][M_n]Q_1Q_n e^{-e_1e_n}}{[M_1][M_2]Q_1Q_2 e^{-e_1e_2} + [M_2]^2 Q_2^2 e^{-e_2^2} + \ldots + [M_2][M_n]Q_2Q_n e^{-e_2e_n}} \qquad [2-680]$$

. . . .

$$\frac{d[M_1]}{d[M_n]} = \frac{[M_1]^2 Q_1^2 e^{-e_1^2} + [M_1][M_2]Q_1Q_2 e^{-e_1e_2^2} + \ldots + [M_n][M_1]Q_1Q_n e^{-e_1e_n}}{[M_1][M_n]Q_1Q_n e^{-e_1e_n} + [M_2][M_n]Q_2Q_n e^{-e_2e_n} + \ldots + [M_n]^2 Q_n^2 e^{-e_n^2}}$$

Aceste ecuații definesc etapele individuale ale reacției de creștere. Termenii de la numărător și numitor reprezintă sumele tuturor ecuațiilor de creștere posibile prin care un monomer dat se adaugă macroradicalilor în creștere, aparținînd tuturor celorlalți monomeri. În tabela 116 sînt prezentate comparativ valori experimentale și rezultate obținute prin calcul.

Ecuații simplificate ale terpolimerizării. A. Valvassori și A. Sartori [722—724] au arătat că în cazul copolimerizării ternare, starea staționară poate fi exprimată și prin ecuații mai simple decît [2—667]—[2—669] și anume:

$$k_{12}[M_1^{\cdot}][M_2] = k_{21}[M_2^{\cdot}][M_1] \qquad [2-681]$$

$$k_{23}[M_2^{\cdot}][M_3] = k_{32}[M_3^{\cdot}][M_2] \qquad [2-682]$$

$$k_{31}[M_3^{\cdot}][M_1] = k_{13}[M_1^{\cdot}][M_3] \qquad [2-683]$$

similare cu cele ce redau starea staționară la copolimerizarea binară. Dacă ecuațiile [2—681] — [2—683] sînt reale, M_1 reprezintă nu numai numărul de lanțuri în creștere dezvoltate în unitatea de timp spre a da $M_2^{\cdot}$ și $M_3^{\cdot}$, ci și numărul de radicali $M_1^{\cdot}$ formați în unitatea de timp din $M_2^{\cdot}$ și $M_3^{\cdot}$, care sînt egali între ei.

Combinînd relațiile [2—681]—[2—683] cu [2—664]—[2—666] rezultă ecuațiile simplificate ale terpolimerizării:

$$d[M_1] : d[M_2] : d[M_3] = [m_1] : [m_2] : [m_3] = [M_1]\left\{[M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}}\right\} : [M_2]\frac{r_{21}}{r_{12}}\left\{\frac{[M_1]}{r_{21}} + [M_2] + \frac{[M_3]}{r_{23}}\right\} : [M_3]\frac{r_{31}}{r_{13}}\left\{\frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{32}} + [M_3]\right\} \qquad [2-684]$$

Prin multiplicarea reciprocă a ecuaţiilor [2—681]—[2—683] membru cu membru, se obţine:

$$k_{12}k_{23}k_{31} = k_{21}k_{13}k_{32}$$

împărţind prin k_{11} k_{22} k_{33}, rezultă uşor:

$$r_{12}r_{23}r_{31} = r_{21}r_{13}r_{32} \qquad [2-685]$$

Din ipoteza stării staţionare, exprimată prin ecuaţiile [2—681]—[2—683], derivă consecinţa că numărul de legături M_1—M_2 este egal cu M_2 — M_1 pentru lanţuri suficient de lungi, ceea ce este valabil pentru alte două cupluri monomere. Prin urmare, pentru fiecare porţiune de lanţ cu structura — $(M_1)_m$ — — $(M_2)_n$ — $(M_3)_p$ — este de aşteptat o structură — $(M_3)_{p'}$ — $(M_2)_{n'}$ — — $(M_1)_{m'}$ —.

G. E. Ham [153] formulează o serie de relaţii mai generale ce stau la baza copolimerizării plecînd de la ecuaţiile lui Alfrey şi Price [2—677] —[2—678]. El stabileşte probabilitatea totală de formare a secvenţelor 1,3 şi 2 urmate imediat de 2,1 şi 3 şi de unităţi terminale a secvenţelor 1,3 şi 2 cu unităţile 2,1 şi 3 dar cu unităţile iniţiale nedefinite. O asemenea relaţie între probabilităţi poate fi exprimată prin:

$$P_{21} \cdot P_{13} \cdot P_{32} = P_{23} \cdot P_{31} \cdot P_{12} \qquad [2-686]$$

unde spre exemplu P_{12} — reprezintă probabilitatea ca un lanţ terminat în monomerul 1 să fixeze o anumită unitate din monomerul 2:

$$P_{12} = \frac{k_{12}[M_1^{\cdot}][M_2]}{k_{11}[M_1^{\cdot}][M_1] + k_{12}[M_1^{\cdot}][M_2] + k_{13}[M_1^{\cdot}][M_3]} = \frac{[M_2]/r_{12}}{[M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}}} \qquad [2-687]$$

Dacă egalitatea:

$$P_{21} \cdot P_{12}(P_{32} + P_{31}) = P_{12} \cdot P_{21}(P_{31} + P_{32})$$

se adună la ambii membri ai ecuaţiei [2—686] rezultă:

$$\frac{P_{21}}{P_{12}} = \frac{P_{21} \cdot P_{31} + P_{23} \cdot P_{31} + P_{32} \cdot P_{21}}{P_{12} \cdot P_{31} + P_{31} \cdot P_{12} + P_{21} \cdot P_{32}} \qquad [2-688]$$

Aplicînd ecuaţia Alfrey — Goldfinger [2—670] se obţine:

$$[m_1] : [m_2] : [m_3] = (P_{21} \cdot P_{31} + P_{32} \cdot P_{21} + P_{23} \cdot P_{31}) :$$
$$: (P_{12} \cdot P_{32} + P_{31} \cdot P_{12} + P_{13} \cdot P_{32}) : (P_{13} \cdot P_{23} + P_{21} \cdot P_{13} + P_{12} \cdot P_{23}) \qquad [2-689]$$

şi apoi egalitatea:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{P_{21}}{P_{12}} = \frac{\frac{[M_1]}{r_{21}}\left\{[M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}}\right\}}{\frac{[M_2]}{r_{12}}\left\{\frac{[M_1]}{r_{21}} + [M_2] + \frac{[M_3]}{r_{23}}\right\}} \qquad [2-690]$$

Similar prin adunarea mărimii $P_{31} \cdot P_{13}(P_{23} + P_{21})$ la ambele părți ale ecuației [2—686] obținem:

$$\frac{P_{31}}{P_{13}} = \frac{P_{21} \cdot P_{31} + P_{23} \cdot P_{31} + P_{32} \cdot P_{21}}{P_{13} \cdot P_{23} + P_{12} \cdot P_{23} + P_{21} \cdot P_{13}} \qquad [2-691]$$

Compararea acestei ecuații cu [2—688] conduce la:

$$\frac{[m_1]}{[m_3]} = \frac{P_{31}}{P_{13}} = \frac{\frac{[M_1]}{r_{31}}\left\{[M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}}\right\}}{\frac{[M_3]}{r_{13}}\left\{\frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{32}} + [M_3]\right\}} \qquad [2-692]$$

este evident că ecuațiile [2—690] și [2—692] sînt echivalente cu [2—670].

Ecuațiile stabilite de G. E. Ham permit prezicerea compoziției terpolimerului (tabela 117). Un exemplu de aplicare a ecuațiilor simplificate la terpolimerizare este redat în tabela 118. În tabela 119 se prezintă o compa-

Tabela 117

Prezicerea probabilităților de reacție ale diferiților monomeri alcătuind sisteme ternare [153]

Monomerii	$P_{12}P_{23}P_{31} = P_{13}P_{32}P_{21}$
Stiren, metacrilat de metil, nitril acrilic	0,053 =0,0454
Stiren, metacrilat de metil, clorură de vinil	0,00504=0,00435
Stiren, metacrilat de metil, clorură de viniliden	0,042 =0,023
Metacrilat de metil, nitril acrilic, clorură de viniliden	0,0262 =0,0467
Stiren, metacrilat de metil, vinilpiridină	0,051 =0,0562
Stiren, metacrilat de metil, acrilat de metil	0,0348 =0,046
Stiren, metacrilat de metil, nitril acrilic	0,0491 =0,0199
Metacrilat de metil, acrilat de metil, clorură de vinil	0,00782=0,0055
Nitril acrilic, acrilat de metil, clorură de vinil	0,0168 =0,0167
Acetat de vinil, benzoat de vinil, N-vinilpirolidonă	0,0451 =0,0461

Tabela 118

Aplicarea ecuațiilor simplificate ale terpolimerizării [153]

Compoziția monomerului % molare			Compoziția copolimerului. Raportul $[M_1]/[M_3]$:		
α-Metilstiren	Metacrilat de metil	Nitril acrilic	Găsit	Calculat cu ajutorul ecuației simplificate	Calculat cu ajutorul ecuației Alfrey-Goldfinger
35,92	36,03	28,05	1,70	1,44	1,49
53,23	26,51	20,26	2,60	2,26	2,27
28,32	28,24	43,44	1,67	1,76	1,82
27,76	52,06	20,18	0,898	0,84	0,84

Tabela 119

Comparaţie între valorile experimentale referitoare la compoziţia câtorva terpolimeri şi cele calculate cu ecuaţia generală stabilită de Alfrey-Goldfinger şi cea simplificată a lui G. E. Ham [719]

Compoziţia amestecului de monomeri		Compoziţia copolimerului % mol.		
Monomerul	% molare	Găsit	Calculat	
			Ecuaţia [2–660]	Ec. [2–674]
1	2	3	4	5
I. Stiren	31,24	43,4	44,3	44,3
Metacrilat de metil	31,12	39,4	41,2	42,7
Clorură de viniliden	37,64	17,2	14,5	13,0
II. Metacrilat de metil	35,10	50,8	54,3	56,6
Nitril acrilic	28,24	28,3	29,7	23,5
Clorură de viniliden	36,66	20,9	16,0	19,9
III. Stiren	34,03	52,8	52,4	53,8
Nitril acrilic	34,49	36,7	40,5	36,6
Clorură de viniliden	31,48	10,5	7,1	9,6
IV a. Stiren	35,92	44,7	43,6	45,2
Metacrilat de metil	36,03	26,1	29,2	33,8
Nitril acrilic	28,05	29,2	26,2	21,0
IV b. Stiren	53,23	52,6	52,9	54,2
Metacrilat de metil	26,51	20,2	23,2	26,0
Nitril acrilic	20,26	27,2	23,9	19,8
IV c. Stiren	28,32	38,4	41,4	42,2
Metacrilat de metil	28,24	23,0	22,7	26,7
Nitril acrilic	43,44	38,6	35,6	31,1
IV d. Stiren	27,76	36,4	36,8	37,0
Metacrilat de metil	52,06	40,6	43,8	47,6
Nitril acrilic	20,28	23,0	19,4	15,4
V a. Stiren	15,88	41,5	40,4	40,2
Metacrilat de metil	57,65	56,2	58,0	58,23
Clorură de vinil	26,47	2,3	1,6	1,5
V b. Stiren	51,05	72,1	61,8	71,8
Acrilat de metil	20,59	26,1	27,1	27,2
Clorură de vinil	28,36	1,8	1,1	1,0
VI a. Stiren	20,03	50,9	49,9	49,9
Acrilat de metil	59,95	48,4	49,5	49,5
Clorură de vinil	20,02	0,7	0,6	0,6
VI b. Stiren	20,00	55,2	55,8	55,8
Nitril acrilic	20,002	40,3	41,3	41,4
Clorură de vinil	60,00	4,5	2,9	2,8
VII a. Nitril acrilic	90,00	71,1	66,1	66,1
Acrilat de metil	5,00	8,9	5,6	5,6
2-vinilpiridină	5,00	20,0	28,3	28,3
VII b. Nitril acrilic	80,00	58,3	51,3	51,3
Acrilat de metil	10,00	11,0	9,0	9,0
2-vinilpiridină	10,00	30,7	39,7	39,7
VII c. Nitril acrilic	70,00	47,5	36,2	36,2
Acrilat de metil	15,00	10,7	12,7	12,8
2-vinilpiridină	15,00	41,8	51,1	51,0
VII d. Nitril acrilic	50,00	48,4	30,3	30,3
Acrilat de metil	30,00	12,9	20,6	20,6
2-vinilpiridină	20,50	38,7	49,1	49,1
VIII. Stiren	33,33	50,7	54,6	47,9
2-etilhexilacrilat	33,33	25,0	24,0	24,1
Glicidilacrilat	33,33	24,3	21,4	28,0

rație între compozițiile terpolimerilor, calculate prin ecuațiile [2—670], [2—690] și [2—692] și valorile experimentale.

Compozițiile calculate cu ecuațiile simplificate arată o bună concordanță cu valorile experimentale, precum și cu cele date de ecuația [2—670], stabilită de Alfrey—Goldfinger.

În alte cazuri [727, 728], în care concordanța dintre valorile experimentale și cele date utilizînd ecuația [2—670] nu este mulțumitoare, nici aplicarea ecuațiilor simplificate nu este satisfăcătoare. G. E. Ham [725, 728] arată că ecuațiile simplificate sînt riguros aplicabile în calculul raporturilor probabile ale reactivității mai ales atunci cînd acestea ating valori extreme. În cazul concentrațiilor echimoleculare ecuația [2—686], devine:

$$\left(\frac{r_{13}}{r_{13}+r_{12}\cdot r_{13}+r_{12}}\right)\left(\frac{r_{21}}{r_{21}+r_{23}\cdot r_{21}+r_{23}}\right)\left(\frac{r_{32}}{r_{32}+r_{32}\cdot r_{31}+r_{31}}\right)=$$

$$=\left(\frac{r_{12}}{r_{12}+r_{12}\cdot r_{13}+r_{13}}\right)\left(\frac{r_{31}}{r_{31}+r_{31}\cdot r_{32}+r_{32}}\right)\left(\frac{r_{23}}{r_{23}+r_{23}\cdot r_{21}+r_{21}}\right)$$

din care ecuația [2—685] se obține ușor. Ulterior G. E. Ham [725, 729] a observat că pentru cele mai multe sisteme terpolimere produsul probabilităților $P_{12}\cdot P_{23}\cdot P_{31}$ și $P_{21}\cdot P_{13}\cdot P_{32}$ prezintă una pînă la două valori unice. Dacă cei trei monomeri dau efecte de conjugare ca în cazul acrilaților, metacrilaților, acidului acrilic, nitrilului acrilic, metacrilonitrilului, stirenilor clorurii de viniliden, fumaraților, produsul probabilităților este aproximativ 0,037. Deci la concentrații egale ale monomerilor egali ca reactivitate, produsul acestora din urmă, în raport cu diferiți radicali ar trebui să fie: $(1/3)\cdot(1/3)(1/3)=0{,}037$; dacă una din probabilități depășește 1/3, celelalte se modifică compensativ.

Dacă doi dintre cei trei monomeri aparțin grupei descrise, iar al treilea este mai slab conjugat (clorură de vinil, esteri vinilici, olefine, etc.) produsul probabilităților e aproximativ 0,006. Este evident că prin cunoașterea produsului probabilităților apare posibilitatea prezicerii raporturilor relative ale reactivităților, pentru o mare varietate de monomeri.

G. E. Ham [729] și F. R. Mayo [730] au observat ulterior că relațiile [2—685] și [2—686] sînt în bună concordanță cu schema Q—e. Din ecuația [2—679] se obține:

$$r_{12}=\frac{k_{11}}{k_{12}}=\frac{Q_1}{Q_2}\,exp\{-e_1(e_1-e_2)\} \qquad [2-693]$$

$$r_{23}=\frac{k_{22}}{k_{23}}=\frac{Q_2}{Q_3}\,exp\{-e_2(e_2-e_3)\} \qquad [2-694]$$

$$r_{31}=\frac{k_{33}}{k_{31}}=\frac{Q_3}{Q_1}\,exp\{-e_3(e_3-e_1)\} \qquad [2-695]$$

$$r_{12}\cdot r_{23}\cdot r_{32}=exp\,(-e_1^2-e_2^2-e_3^2+e_1e_2+e_1e_3+e_2e_3) \text{ și analog}$$

$$r_{21}\cdot r_{13}\cdot r_{32}=exp\,(-e_1^2-e_2^2-e_3^2+e_1e_2+e_1e_3+e_3e_2)$$

urmează că:

$$r_{12}\cdot r_{23}\cdot r_{31}=r_{21}\cdot r_{13}\cdot r_{32}$$

T. Y. Van der Hanw [731] dă o explicaţie pentru valoarea 0,037 găsită de G. E. Ham pentru produsul probabilităţilor, în cazul monomerilor conjugaţi sau mai slab conjugaţi. Pentru concentraţii echimoleculare ale monomerilor, produsul ia forma:

$$P_{12} \cdot P_{23} P_{31} = \left(\frac{r_{12}}{r_{12} + r_{12} \cdot r_{13} + r_{13}}\right)\left(\frac{r_{23}}{r_{23} + r_{23} \cdot r_{21} + r_{21}}\right)\left(\frac{r_{31}}{r_{31} + r_{31} \cdot r_{32} + r_{32}}\right) \quad [2-696]$$

Pentru monomeri de egală electronegativitate ecuaţia [2—679], se reduce la: $r_{12} = \frac{Q_1}{Q_2}$ şi valori analoge pentru alte raporturi de reactivitate.

Substituind în [2—696] rezultă:

$$P_{12} \cdot P_{23} \cdot P_{31} = \frac{1}{\left(\frac{Q_1}{Q_2} + \frac{Q_1}{Q_2} \cdot \frac{Q_1}{Q_3} + \frac{Q_1}{Q_3}\right)\left(\frac{Q_2}{Q_3} + \frac{Q_2}{Q_1} \cdot \frac{Q_2}{Q_3} + \frac{Q_2}{Q_1}\right)\left(\frac{Q_3}{Q_1} + \frac{Q_3}{Q_1} \cdot \frac{Q_3}{Q_2} + \frac{Q_3}{Q_2}\right)}$$

Dacă $\frac{Q_2}{Q_1} = a$ şi $\frac{Q_3}{Q_1} = b$, relaţia devine:

$$P_{12} \cdot P_{23} \cdot P_{31} = \frac{ab}{(1 + a + b)^3}$$

Această funcţie prezintă un maxim pentru $a = b = 1$, a cărui valoare este $1/27 = 0{,}037$. Pentru alte valori ale lui a sau b se obţin maxime cu valori mai mici.

Valabilitatea ecuaţiei [2—685] a fost amănunţit discutată de către F. R. Mayo [732], care subliniază că cei doi membri diferă de fapt în mare măsură, şi după părerea sa ecuaţia trebuie pusă sub forma:

$$\frac{r_{12} \cdot r_{23} \cdot r_{31}}{r_{21} \cdot r_{13} \cdot r_{32}} = H \quad [2-697]$$

unde $H = 1$ numai atunci cînd datele experimentale şi calculate coincid perfect. Această ecuaţie este încă mult discutată şi probabil noi cercetări vor hotărî concluzia definitivă. În tabela 120 se prezintă date bine documentate, care dovedesc valabilitatea ecuaţiei [2—685] pentru ultimele patru triade de monomeri. Pentru primele patru triade concordanţa este acceptabilă dacă se iau în discuţie limitele erorilor admisibile.

Ecuţiile simplificate ale copolimerizării pentru sisteme multicomponente. Relaţii simplificate, cu totul similare ecuaţiilor [2—684], [2—690] şi [2—692] pot fi uşor deduse pentru copolimerizarea decurgînd în sisteme cu mai mult de trei monomeri [719]. În acest caz starea staţionară se exprimă prin:

$$k_{ij}[M_i][M_j] = k_{ji}[M_j][M_i] \quad [2-698]$$

pentru toate cazurile posibile de monomeri.

Tabela 120

Compararea valorilor $r_{12}\, r_{23}\, r_{31}$ şi $r_{21}\, r_{13}\, r_{32}$ [710]

Monomerul	$r_{12}\, r_{23}\, r_{31}$	$r_{21}\, r_{13}\, r_{32}$
Stiren	0,177±0,064	0,240±0,034
Metacrilat de metil		
Clorură de viniliden		
Metacrilat de metil	0,262±0,053	0,140±0,076
Nitril acrilic		
Clorură de viniliden		
Stiren	0,052±0,020	0,030±0,031
Metacrilat de metil		
Clorură de viniliden		
Stiren	0,024±0,024	0,031±0,016
Acrilat de metil		
Clorură de vinil		
Stiren	0,586	0,581
Nitril acrilic		
Clorură de vinil		
Nitril acrilic	0,102	0,104
Acrilat de metil		
2-vinilpiridină		
Stiren	0,282	0,284
2-etilhexilacrilat	0,223	0,229
Glicidil acrilat		

Prin aceeaşi metodă, prin care s-a dedus şi ecuaţia [2—684] rezultă:

$$
\begin{aligned}
&d[M_1] : d[M_2] \ldots d[M_n] = [m_1] : [m_2] : \ldots : [m_n] = \\
&= [M_1]\left\{(M_1) + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \ldots + \frac{[M_n]}{r_{1n}}\right\} : \\
&: [M_2]\frac{r_{21}}{r_{12}}\left\{\frac{[M_1]}{r_{21}} + [M_2] + \frac{[M_3]}{r_{23}} + \ldots + \frac{[M_r]}{r_{2n}}\right\} : \\
&: \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots : \\
&: [M_n]\frac{r_{n1}}{r_{1n}}\left\{\frac{[M_1]}{r_{n1}} + \frac{[M_2]}{r_{n2}} + \ldots + \frac{[M_{n-1}]}{r_{n,n-1}} + [M_n]\right\}
\end{aligned}
\quad [2-699]
$$

Aceste ecuaţii sînt mai simple ca cele ale lui Walling—Briggs şi nu implică rezolvarea de determinanţi.

În tabela 121, compoziţia experimentală a polimerului cu patru componente obţinut de Walling—Briggs [719] este comparată cu cea calculată cu ajutorul ecuaţiei [2—675] şi cu ecuaţia]2—698] simplificată.

Corespunzător ecuaţiei [2—685] în cazul sistemului conţinînd n monomeri, este valabilă o relaţie de tipul:

$$r_{12} \cdot r_{23} \cdot r_{34} \ldots r_{n-1} \cdot r_{n1} = r_{1n} \cdot r_{n,n-1} \ldots r_{43} \cdot r_{32} \cdot r_{21} \quad [2-700]$$

Tabela 121

Compararea valorilor experimentale ale compoziţiei tetramerului stiren-metacrilat de metil-nitril acrilic-clorură de viniliden şi cele calculate prin ecuaţiile [2—665] şi cele simplificate [2—688] [719]

Compoziţia amestecului de monomeri		Compoziţia copolimerului % molare		
			Calculat	
Monomerul	% molare	Găsit	Ec. [2—665]	Ec. [2—688]
Stiren	25,21	40,7	41,0	41,0
Metacrilat de metil	25,48	25,5	27,3	29,3
Nitril acrilic	25,40	25,8	24,8	22,8
Clorură de viniliden	23,91	8,0	6,9	6,9

Dacă terpolimerizarea se caracterizează doar printr-o singură relaţie de tipul [2—685], în polimerizarea multicomponentă apar $\frac{(n-1)}{2}!$ ecuaţii. De fapt, dacă se pleacă de la un monomer M_1, toţi ceilalţi îl pot urma în $(n-1)!$ moduri, la care corespund $(n-1)!$ produse ale raporturilor reactivităţilor printre care există $\frac{(n-1)}{2}!$ relaţii de tipul [2—699] [719].

Din tabela 122 rezultă că ecuaţia [2—699] este bine verificată în cazul sistemului tetracomponent discutat în tabela 121.

Tabela 122

Produsele raporturilor de reactivitate pentru sistemul tetracomponent stiren (1) — metacrilat de metil (2) — nitril acrilic (3) — clorură de viniliden (4) [719]

$r_{12} r_{23} r_{34} r_{41} = 0{,}076 \pm 0{,}030$	$r_{14} r_{43} r_{32} r_{21} = 0{,}055 \pm 0{,}030$
$r_{13} r_{32} r_{24} r_{41} = 0{,}022 \pm 0{,}014$	$r_{14} r_{42} r_{23} r_{31} = 0{,}023 \pm 0{,}023$
$r_{12} r_{24} r_{43} r_{31} = 0{,}019 \pm 0{,}019$	$r_{13} r_{34} r_{42} r_{21} = 0{,}045 \pm 0{,}012$

G. E. Ham [729] arată că în cazul copolimerizării a patru monomeri, ecuaţia corespunzătoare ecuaţiei [2—686] este:

$$P_{12} \cdot P_{23} \cdot P_{34} \cdot P_{41} = P_{14} \cdot P_{43} \cdot P_{32} \cdot P_{21} \qquad [2-701]$$

unde spre exemplu:

$$P_{12} = \frac{k_{12}[M_1^{\cdot}][M_2]}{k_{11}[M_1^{\cdot}][M_1] + k_{12}[M_1^{\cdot}][M_2] + k_{13}[M_1^{\cdot}][M_3] + k_{14}[M_1^{\cdot}][M_4]} = \frac{[M_2]/r_{12}}{[M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} + \frac{[M_4]}{r_{14}}} \qquad [2-702]$$

În formularea lui G. E. Ham, ecuaţiile simplificate [2—698] iau forma:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{P_{21}}{P_{12}} \qquad [2-703]$$

$$\frac{[m_1]}{[m_3]} = \frac{P_{31}}{P_{13}} \qquad [2-704]$$

şi în genere [730, 734]:

$$\frac{[m_1]}{[m_j]} = P_{j1}/P_{1j} \qquad [2-705]$$

Pot fi scrise de asemenea relaţii similare ecuaţiei [2—699], dar conţinînd $n-1$, $n-2$, etc. factori.

Van der Hanw [731] arată că numărul de relaţii independente de tipul [2—699], conţinînd 3 factori este dat de:

$$\sum_{n=3}^{n} \frac{n!}{3!(n-3)!}$$

numărul de combinaţii posibile variază între 3 şi n.

Cazuri speciale

Unul sau mai mulţi monomeri sînt caracterizaţi prin viteze foarte mici de autopropagare. T. Alfrey şi G. Goldfinger [734] au arătat că ecuaţiile [2—670] nu sînt aplicabile, atunci cînd sistemele supuse copolimerizării conţin una sau mai multe componente incapabile de homopolimerizare, ce nu pot adiţiona la o catenă în creştere (dietilmaleat, anhidridă maleică, acid crotonic, diclor etenă simetrică, etc.). Dacă monomerul M_i este de acest tip, $k_{ii} = 0$ şi toate valorile $r_{ij} = 0$. Pentru cazul terpolimerizării pot fi găsite următoarele situaţii [734]:

1) Monomerul M_3 nu homopolimerizează ($k_{33} = 0$), dar poate copolimeriza cu M_1 şi M_2 ($k_{31} \neq 0$, $k_{32} \neq 0$). În locul ecuaţiei [2—670] apar:

$$d[M_1]:d[M_2]:d[M_3] = [m_1]:[m_2]:[m_3] =$$

$$= [M_1]\left\{R\frac{[M_1]}{r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{21}} + \frac{[M_3]}{r_{23}}\right\}\left\{[M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}}\right\}:$$

$$:[M_2]\left\{R\frac{[M_1]}{r_{12}} + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}}\right\}\left\{\frac{[M_1]}{r_{21}} + [M_2] + \frac{[M_3]}{r_{23}}\right\}: \qquad [2-706]$$

$$:[M_3]\left\{\frac{[M_1]}{r_{13}\cdot r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{12}\cdot r_{23}} + \frac{[M_3]}{r_{13}\cdot r_{23}}\right\}\{R[M_1] + [M_2]\}$$

unde $R = \frac{k_{31}}{k_{32}}$

r_{12}, r_{21}, r_{13} şi r_{23} sînt cunoscute din datele copolimerizării binare. Un singur experiment de terpolimerizare îl determină pe R.

2) M_2 şi M_3 nu homopolimerizează ($k_{22} = k_{33} = r_{21} = r_{23} = r_{31} = r_{32} = 0$), dar ambii pot copolimeriza cu M_1. În locul ecuaţiei [2—670], se obţine:

$$d[M_1] : d[M_2] : d[M_3] = [m_1] : [m_2] : [m_3] =$$

$$= [M_1] \{R_2R_3[M_1] + R_2[M_2] + R_3[M_3]\} \left\{[M_1] + \frac{[M_1]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}}\right\} : \qquad [2-707]$$

$$: [M_3] \left\{R_2 \frac{[M_1]}{r_{13}} + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}}\right\} \{R_3[M_1] + [M_2]\}$$

unde $R_2 = k_{21}/k_{23}$ şi $R_3 = k_{31}/k_{32}$; r_{12} şi r_{13} se cunosc din studiul copolimerizării binare; R_2 şi R_3 rezultă din cel puţin o experienţă de terpolimerizare.

3) M_2 şi M_3 nu homopolimerizează şi nici nu copolimerizează reciproc ($k_{22} = k_{33} = k_{23} = k_{32} = 0$). Ecuaţia [2—670] devine:

$$d[M_1] : d[M_2] : d[M_3] = [m_1] : [m_2] : [m_3] =$$

$$= \left\{[M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}}\right\} : [M_2] : [M_4] \qquad [2-708]$$

În acest caz experienţele copolimerizării binare sînt suficiente pentru determinarea rapoartelor necesare şi nu se impun studii de terpolimerizare. Ulterior C. Walling, D. Seymour şi K. B. Wolfstirn [735] discută terpolimerizarea anhidridei maleice cu α — metilstiren şi un α — metilstiren substituit în nucleu, cînd sînt admise doar reacţiile de adiţie ale anhidridei maleice la α — metilstiren, sau la derivatul său substituit şi invers. Cinci reacţii de adiţie dintre cele posibile se caracterizează prin viteze neglijabile. În lanţurile copolimerului, anhidrida maleică alternează cu unul sau celălalt dintre α — metilstireni. Raportul concentraţiilor molare ale celor doi derivaţi stirenici este:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{k_{31}[M_1]}{k_{32}[M_2]} \qquad [2-709]$$

unde M_3 este anhidrida maleică. Prin integrarea ecuaţiei [2—709] se obţine:

$$\log \frac{[M_1]_0}{[M_1]} = \frac{k_{31}}{k_{32}} \log \frac{[M_2]_0}{[M_2]} \qquad [2-710]$$

unde indicele zero indică concentraţiile iniţiale. Raportul k_{31}/k_{32} reprezentînd raportul dintre reactivităţile relative faţă de radicalul anhidridei maleice, poate fi uşor determinat. În tabela 123 se prezintă date comparative privind reactivitatea unei serii de α — metilstireni substituiţi în nucleu în raport cu α — metilstirenul nesubstituit a cărui reactivitate se consideră egală cu unitatea.

Aplicînd ecuaţiile simplificate ale terpolimerizării formulate de G. E. Ham [736] la cazurile cînd unul sau doi dintre monomeri se caracterizează prin viteze de autopropagare foarte mici rezultă: $k_{31} = r_{31} = r_{32} = 0$, iar produsul probabilităţilor $P_{12} \cdot P_{23} \cdot P_{31}$ şi $P_{13} \cdot P_{32} \cdot P_{12}$ devine nedeterminat, dacă 3 este componenta cu viteza de autopropagare mică.

Tabela 123

Reactivitățile relative ale α-metilstirenilor substituiți față de radicalul anhidridei maleice [736]

Substituientul	Reactivitatea relativă
—	1
p-$N(CH_3)_2$	300
p-OCH_3	18,5 ±4
p-CH_3	1,72±0,12
p-F	0,72±0,10
p-Cl	0,79±0,02
p-Br	0,73±0,15
m-Br	0,96±0,14
p-CN	0,96±0,57

Prima ecuație [2—690] rămîne nemodificată căci raportul $[m_1]/[m_2]$ nu depinde de adiția lui 3. Ecuația [2—692] însă se reduce la:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]R\left([M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}}\right)}{\frac{[M_3]}{r_{13}}([M_1]R + [M_2])} \quad \text{unde } R = k_{31}/k_{32} = r_{32}/r_{31} \qquad [2—711]$$

Cînd $k_{22} = k_{33} = 0$:

$$\frac{[m_2]}{[m_3]} = \frac{[M_1]R_1\left([M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}}\right)}{\frac{[M_2]}{r_{12}}([M_1]R_1 + [M_3])} \qquad [2—712]$$

unde $R_1 = k_{21}/k_{23}$ ca și în [2—707]. Ecuația [2—692] ia formă similară ecuației [2—711]:

$$\frac{[m_1]}{[m_3]} = \frac{[M_1]R_2\left([M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}}\right)}{\frac{[M_3]}{r_{13}}([M_1]R_2 + [M_2])} \qquad [2—713]$$

unde $R_2 = k_{31}/k_{32}$.

Dacă r_{12} și r_{13} sînt cunoscute, o singură terpolimerizare permite determinarea lui R_1 și R_2. Cînd $[M_3]$ are o valoare a vitezei de propagare tinzînd către zero, deci $k_{33} = r_{31} = r_{32} = 0$, raportul k_{32}/k_{31} poate fi determinat. În aceste condiții ecuația [2—685] poate fi scrisă sub forma:

$$\frac{k_{32}}{k_{31}} = \frac{r_{13} \cdot r_{21}}{r_{12} \cdot r_{23}} \qquad [2—714]$$

Ecuaţia [2—714] permite determinarea reactivităţii diferiţilor monomeri în raport cu un radical aparţinînd unui monomer incapabil de homopolimerizare, ce poate fi comparată cu cea a unui monomer de referinţă. Raportul k_{32}/k_{31} mai poate fi determinat din valorile Q şi e [737].

Relaţia de bază [2—679], a schemei Q—e, dă:

$$\frac{k_{32}}{k_{31}} = \frac{Q_2}{Q_1} exp \{- e_3(e_2 - e_1)\} \qquad [2-715]$$

Dacă $k_{33} = 0$, raportul k_{32}/k_{31} rezultă din ecuaţia [2—714] pentru o anumită triadă de monomeri, e_3 — se determină din [2—715] presupunînd că Q_1, Q_2 şi e_2 sînt cunoscute. Odată e_3 cunoscut, raportul k_{32}/k_{31} poate fi calculat pentru orice triadă. Valoarea lui Q_3 nu este necesară pentru acest calcul; ea poate fi totuşi dedusă folosind relaţia:

$$r_{13} = \frac{Q_1}{Q_3} exp \cdot [-e_1(e_1 - e_3)]$$

Integrarea ecuaţiilor copolimerizării multicomponente. Ecuaţiile copolimerizării, discutate mai sus dau posibilitatea evaluării compoziţiei iniţiale a copolimerului. Cînd însă gradul de conversie este mare, integrarea ecuaţiilor obţinute devine necesară. C. Walling şi E. R. Briggs [719] propun o formă aproximativă, bazată pe dezvoltarea unei serii.

Dacă $x_1 = \ln \frac{[M_1]}{[M_1]_0}$; $x_2 = \ln \frac{[M_2]}{[M_2]_0}$; $x_3 = \ln \frac{[M_3]}{[M_3]_0}$, etc. în care indicele zero arată concentraţia iniţială, atunci:

$$[M_1] = [M_1]_0 e^{-x_1}; \; [M_2] = [M_2]_0 e^{-x_2}; \; [M_3] = [M_3]_0 e^{-x_3}, \text{ etc. şi}$$

$$dx_1 = \frac{d[M_1]^2}{[M_1]}; \; dx_2 = \frac{d[M_2]}{[M_2]}; \; dx_3 = \frac{d[M_3]}{[M_3]}, \text{ etc.}$$

Înlocuind aceste cantităţi în ecuaţia [2—675] şi multiplicînd numitorii prin: $e^{x_1+x_2+\cdots+x_n}$, se obţine:

$$\frac{dx_1}{D_1^*\left([M_1]_0 + \frac{[M_2]_0}{r_{12}} e^{x_1-x_2} + \frac{[M_3]}{r_{13}} e^{x_1-x_3} + \ldots + \frac{[M_n]_0}{r_{1n}} e^{x_1-x_n}\right)} =$$

$$= \frac{dx_3}{D_2^*\left(\frac{[M_1]_0}{r_{21}} e^{x_2-x_1} + [M_2]_0 + \frac{[M_3]_0}{r_{23}} e^{x_2-x_3} + \ldots + \frac{[M_n]_0}{r_{2n}} e^{x_2-x_n}\right)} \qquad [2-716]$$

$$= \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots =$$

$$= \frac{dx_n}{D_n^*\left(\frac{[M_1]_0}{r_{n1}} e^{x_n-x_1} + \frac{[M_2]_0}{r_{n2}} e^{x_n-x_2} + \ldots + \frac{[M_{n-1}]_0}{r_{n-1,n}} e^{x_n-x_{n-1}} + [M_n]_0\right)}$$

în care determinanții D, au valori de forma:

$$
D_1^* = \begin{vmatrix}
-\frac{1}{r_{n1}} & \frac{1}{r_{21}} & \frac{1}{r_{31}} & \frac{1}{r_{n-1,1}} \\
-\frac{[M_2]_0}{r_{n2}} - \left(\frac{[M_1]_0}{r_{21}} e^{x_2-x_1} + [M_3]_0\, e^{x_2-x_3} + \dots + \frac{[M_n]_0}{r_{2n}} e^{x_2-x_n}\right) & & \frac{[M_2]_0}{r_{32}} & \frac{1}{r_{n-1,2}} \\
-\frac{[M_3]_0}{r_{n3}} & \frac{[M_3]_0}{r_{23}} - \left(\frac{[M_1]_0}{r_{31}} e^{x_3-x_1} + \frac{[M_2]_0}{r_{32}} e^{x_3-x_2} + \dots + \frac{[M_n]_0}{r_{3n}} e^{x_3-x_n}\right) & & \frac{1}{r_{n-1,3}} \\
\dots & \dots & \dots & \dots \\
\frac{[M_{n-1}]_0}{r_{n,n-1}} & \frac{[M_{n-1}]_0}{r_{2,n-1}} & \frac{[M_{n-1}]_0}{r_{3,n-1}} & \left(\frac{[M_1]_0}{r_{n-1,1}} e^{x_{n-1}-x_1} + \frac{[M_2]_0}{r_{n-1,n}} e^{x_{n-1}-x_2} + \dots + \frac{[M_n]_0}{r_{n-1,n}} e^{x_{n-1}-x_n}\right)
\end{vmatrix}
$$

Dacă se admite că $x_1 - x_2$, etc. sînt valori mici, atunci $e^{x_1-x_2}$, etc. $\cong 1$, iar ecuațiile [2—716] se pot integra:

$$
\frac{\ln \frac{[M_1]}{[M_1]_0}}{D_{1,0}\left([M_1]_0 + \frac{[M_2]_0}{r_{12}} + \frac{[M_3]_0}{r_{13}} + \dots + \frac{[M_n]_0}{r_{1n}}\right)} =
$$

$$
= \frac{\ln \frac{[M_2]}{[M_2]_0}}{D_{2,0}\left(\frac{[M_1]_0}{r_{21}} + [M_2]_0 + \frac{[M_3]_0}{r_{23}} + \dots + \frac{[M_n]_0}{r_{2n}}\right)} = \qquad [2\text{—}717]
$$

$$
= \dots\dots\dots\dots\dots\dots =
$$

$$
= \frac{\ln \frac{[M_n]}{[M_n]_0}}{D_{n,0}\left(\frac{[M_1]_0}{r_{n,1}} + \frac{[M_2]_0}{r_{n,2}} + \frac{[M_3]_0}{r_{n,3}} + \dots + \frac{[M_{n-1}]_0}{r_{n,n-1}} + [M_n]_0\right)} =
$$

unde $D_{1,0} = D_1$, etc. Ecuația [2—717] permite calculul exact al compoziției copolimerului la începutul și sfîrșitul reacției. Pentru stadiile intermediare precizia calculului depinde de cît de mici sînt diferențele $x_1 - x_2 = \left(\ln \frac{[M_1]}{[M_1]_0} - \ln \frac{[M_2]}{[M_2]_0}\right)$.

O altă metodă de calcul a fost propusă de J. S k e i s t [737].

Dacă sistemul conține m_0 moli monomeri, fracțiile molare la începutul procesului fiind $m_{1,0}, m_{2,0}, \dots, m_{n,0}$, cele din copolimer $m_{1,p}, m_{2,p} \dots m_{n,p}$, dacă dm înseamnă moli de amestec ce copolimerizează, atunci cantitatea în moli

de monomer $m_{1,p}$ este $m_{1,p} \cdot dm$. În amestecul rămas nepolimerizat, scăderea lui m_1 în moli va fi: $(m_0 - dm)(m_{1,0} - dm_1)$, bilanţul pentru componenta m_1 este:

$$m_0 \cdot m_{1,0} - (m_0 - dm)(d_{1,0} - dm_1) = m_{1p} dm$$

$$m_{1,0}\, dm + m_0 dm_1 - dm dm_1 = m_{1,p}\, dm$$

$$m dm_1 = (m_{1,p} - m_{1,0})\, dm$$

$$\frac{dm}{m} = \frac{dm_1}{m_{1,p} - m_{1,0}}$$

prin integrare rezultă:

$$\ln \frac{m}{m_0} = \int_{m_{1,0}}^{m} \frac{dm_1}{m_{1,p} - m_{1,0}} \qquad [2-718]$$

Aplicarea ecuaţiei Walling—Briggs [2—675] dă compoziţia iniţială a copolimerului ($m_{1,1}$; $m_{2,1}$; $m_{3,1}$ .... $m_{n,1}$) iar [2—718] — valorile dm_1, dm_2, ... dm_n. Scăzînd corespunzător dm_1 din $m_{1,0}$, dm_2 din $m_{2,0}$ .... dm_n din $m_{n,0}$, rezultă: $m_1 = m_{1,0} - dm_1$; m_2 .... m_n care servesc drept compoziţii ale amestecului de plecare pentru o fază ulterioară de copolimerizare. Calculele se efectuează cu condiţia ca dm_1 să fie suficient de mic, în aşa fel ca şi $m_{1,p} - m_{1,0}$ să se diferenţieze doar în mică măsură.

O metodă similară, în care variaţia relativă a concentraţiei fiecărui monomer este evaluată ca o funcţie a conversiei, a fost propusă de J. A. Seiner [739].

Conform ecuaţiei Fordyce—Chapin-Ham [2—680] se poate scrie pentru m_1:

$$[m_1] = \frac{[M_1]Q_1 - \{[M_1]Q_1\, exp\,(-e_1^2) + [M_2]Q_2\, exp\,(-e_1e_2) + \ldots + [M_n]Q_n\, exp\,(-e_1e_n)\}}{[M_1]Q_1\{[M_1]Q_1\, exp\,(-e_1^2) + [M_2]Q_2\, exp\,(-e_1e_2) + \ldots + [M_n]Q_n\, exp\,(-e_1e_n)\}}$$

$$+ [M_2]Q\{[M_1]Q_1\, exp\,(-e_1e_2) + [M_2]Q_2\, exp\,(-e_2^2) + \ldots + [M_n]Q_n\, exp\,(-e_2e_n)\}$$

$$+ \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots +$$

$$+ [M_n]Q_n\{[M_1]Q_1\, exp\,(-e_1e_n) + [M_2]Q_2\, exp\,(-e_2e_n) + \ldots [M_n]Q_n\, exp\,(-e_n^2)\}$$

sau

$$[m_1] = \frac{[M_1]Q_1 \sum_{i=1}^{n} [M_i]\, Q_i\, exp\,(-e_1e_i)}{\sum_{\substack{i=1\\j=1}}^{n} [M_i]\, Q_i [M_j]\, Q_j\, exp\,(-e_ie_j)} \qquad [2-720]$$

Spre a calcula fracţia molară iniţială instantanee a monomerului M_1 în copolimer se impune rezolvarea ecuaţiilor [2—719], [2—720], deci calculul a n numărători şi n^2 numitori. Pentru cunoaşterea compoziţiei iniţiale a copolimerului se impune calculul a $(n-1)(n^2 + n)$ termeni. Atunci cînd

gradul de conversie este redus ($\simeq 1\%$) compoziţia copolimerului obţinut poate fi considerată aceeaşi cu cea iniţială. Pentru un anumit grad de conversie, α, fracţia molară m_1 în amestecul de monomeri netransformaţi, este dată de:

$$m_1 = \frac{m_1^0 - c_1\alpha}{1 - \alpha} \qquad [2-721]$$

în care: m_1^0 — fracţia molară iniţială a monomerului M_1, în faza de alimentare; c_1 — fracţia sa molară în copolimerul format, deci media aritmetică a diferitelor valori m_1 corespunzînd diferitelor valori. J. A. Seiner a realizat prin această metodă, calcule pentru sisteme formate din 2—6 componente utilizînd un computer [739].

Influenţa unităţii penultime asupra procesului de terpolimerizare. Spre a stabili influenţa *unităţii penultime* asupra copolimerizării ternare, se iau în considerare 27 reacţii de creştere. Din acest motiv tratarea cinetică este incomparabil mai complicată faţă de cea a copolimerizării binare, unde se iau în considerare, doar 8 ecuaţii distincte. Atunci cînd se manifestă efecte ale unităţilor penultime în terpolimerizare, raporturile reactivităţilor din ecuaţia Alfrey—Goldfinger [2—670] pot fi înlocuite prin:

1) Atunci cînd $j > i$ în locul valorii r_{ij} apare expresia:

$$r'_{ij}\frac{r_{ij}\dfrac{[M_i]}{[M_j]} + 1}{r'_{ij}\dfrac{[M_i]}{[M_j]} + 1} \quad \text{unde } r_{ij} = \frac{k_{iii}}{k_{iij}} \text{ şi } r'_{ij} = \frac{k_{jii}}{k_{jij}}$$

2) Dacă j este mai mic ca i, r_{ij} trebuie să fie înlocuit cu:

$$\frac{r_{ij} + \dfrac{[M_i]}{[M_j]}}{r'_{ij} + \dfrac{[M_i]}{[M_j]}}$$

Problema tratării influenţei unităţii penultime poate fi mult uşurată, dacă în locul ecuaţiei Alfrey—Goldfinger se utilizează formulele simplificate [2—684], [2—690] şi [2—692].

În unele cazuri de terpolimerizare, influenţa unităţii penultime se manifestă numai la una din cele trei combinaţii binare posibile. Dacă monomerii consideraţi sînt M_1, M_2, M_3, G. E. Ham [736] arată că ecuaţiile simplificate amintite iau forma:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{\dfrac{[M_1]}{r_{21}}\left[[M_1] + \dfrac{[M_2]}{r_{12}} + \dfrac{[M_3]}{\left(r'_{13}\dfrac{[M_1]}{[M_3]} + 1\right) \Big/ \left(r'_{13}\dfrac{[M_1]}{[M_3]} + 1\right)}\right]}{\dfrac{[M_2]}{r_{12}}\left(\dfrac{[M_1]}{r_{21}} + [M_2] + \dfrac{[M_3]}{r_{23}}\right)} \qquad [2-722]$$

$$\frac{[m_1]}{[m_3]} = \frac{\dfrac{\dfrac{[M_1]}{r'_{31}\left(r_{31} + \dfrac{[M_1]}{[M_3]}\right)}}{r'_{31}\,[M_1]/[M_3]}\left\{[M_1] + \dfrac{[M_2]}{r_{12}} + \dfrac{\dfrac{[M_3]}{r'_{13}\left(r_{13}\dfrac{[M_1]}{[M_3]} + 1\right)}}{r'_{13}\dfrac{[M_1]}{[M_3]} + 1}\right\}}{\left\{\dfrac{\dfrac{[M_3]}{r_{13}\left(r_{13}\dfrac{[M_1]}{[M_3]} + 1\right)}}{r'_{13}\dfrac{[M_1]}{[M_3]} + 1}\right\}\left\{\dfrac{\dfrac{[M_1]}{r'_{31}\left(r_{31} + \dfrac{[M_1]}{[M_3]}\right)}}{r'_{31} + \dfrac{[M_1]}{[M_3]}} + \dfrac{[M_2]}{r_{32}} + [M_3]\right\}} \qquad [2-723]$$

Acelaşi cercetător [736] dă cîteva exemple în care ecuaţiile [2—722] şi [2—723] pot fi aplicate cu succes. Mai mult, el a atacat şi problema *efectelor antipenultime* propunînd modificările corespunzătoare pentru ecuaţiile [2—670], [2—684], [2—690] şi [2—692].

Distribuţia secvenţelor în copolimerizarea ternară. Distribuţia secvenţelor în copolimerii cu trei sau mai mulţi monomeri a fost studiată de către T. Alfrey şi G. Goldfinger [716] care au obţinut o relaţie cu totul similară celei propuse pentru copolimerizarea binară [645]. Fracţia de secvenţe corespunzînd monomerului M_i, compusă din n unităţi, este dată de:

$$N_{i(m)} = \left(\frac{[M_i]}{\dfrac{[M_1]}{r_{i1}} + \dfrac{[M_2]}{r_{i2}} + \ldots + [M_i] + \ldots + \dfrac{[M_n]}{r_{in}}}\right)^{m-1} \times$$

$$\times\left(1 - \frac{[M_i]}{\dfrac{[M_1]}{r_{i1}} + \dfrac{[M_2]}{r_{i2}} + \ldots + [M_i] + \ldots + \dfrac{[M_n]}{r_{in}}}\right) \qquad [2-724]$$

J. A. Seiner [739] prezintă o expresie pentru evaluarea tendinţei de concentrare a unui monomer într-o copolimerizare multicomponentă, proprie adiţiei la o catenă în creştere ce se termină într-o unitate structurală identică cu a monomerului.

Ca măsură a gradului de alternare într-o copolimerizare multicomponentă poate fi luată fracţia de legături ce desparte unităţi monomere diferite. Asemenea fracţii de legături, ce despart monomeri de tip M_i şi M_j se pot exprima prin:

$$f_{ij} = \frac{k_{ij}[M_i^{\cdot}][M_j]}{\sum\limits_{i,j=1}^{n} k_{ij}[M_i^{\cdot}][M_j]} \qquad [2-725]$$

În cazul terpolimerizării se obţine:

$$f_{12} = \frac{k_{12}[M_1^\bullet][M_2]}{k_{11}[M_1^\bullet][M_1] + k_{12}[M_1^\bullet][M_2] + k_{13}[M_1^\bullet][M_3] + k_{22}[M_2^\bullet][M_2] + k_{23}[M_2^\bullet][M_3] + k_{31}[M_3^\bullet][M_1] + k_{32}[M_3^\bullet][M_2] + k_{33}[M_3^\bullet][M_3]} \quad [2-726]$$

Dacă se exprimă starea staţionară prin ecuaţiile [2—681]—[2—683] şi deci $f_{12} = f_{21} =$ etc. gradul de alternare va fi dat de:

$$f_{12} + f_{23} + f_{31} = \frac{1}{\dfrac{k_{11}[M_1^\bullet][M_3] + k_{22}[M_2^\bullet][M_2] + k_{33}[M_3^\bullet][M_3]}{k_{12}[M_1^\bullet][M_2] + k_{23}[M_2^\bullet][M_2] + k_{33}[M_3^\bullet][M_3]} + 2} \quad [2-727]$$

Ecuaţia dă posibilitatea calculului valorilor $[M_1]$, $[M_2]$ şi $[M_3]$, pentru care gradul de alternare este maxim [720]. Prin asemenea calcule rezultă ecuaţii relativ complicate, reprezentînd funcţii ale concentraţiei monomerilor de rapoartele de reactivitate corespunzătoare. Se constată că atunci cînd efectul de alternare este maxim, lungimea medie a secvenţelor este aceeaşi pentru toţi monomerii. Spre deosebire de cazul copolimerizării binare, alternarea maximă nu corespunde întotdeauna compoziţiei la care monomerii terpolimerului, apar în cantităţi echimoleculare.

Dacă unul din monomeri este caracterizat prin viteză de autopropagare foarte mică, gradul de alternare maxim se atinge cînd acesta alternează cu fiecare din ceilalţi doi monomeri.

Terpolimeri azeotropi. Prin definiţie se denumesc *azeotropi* acei copolimeri în care concentraţiile relative ale monomerilor sînt aceleaşi ca şi în faza de alimentare (amestecul iniţial de monomeri).

Condiţiile necesare pentru formarea unui copolimer azeotrop din n — componente sînt [719]:

$$d[M_1] : d[M_2] : \ldots : d[M_n] = [m_1] : [m_2] : \ldots [m_n] = [M_1] : [M_2] : \ldots : [M_n] \quad [2-728]$$

Dacă condiţiile stării staţionare, exprimate prin ecuaţia [2—674] sînt înlocuite în [2—673], cele caracterizînd starea azeotropă iau forma:

$$\begin{aligned} &\left(1 - \frac{D_1}{D}\right)[M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} + \ldots + \frac{[M_n]}{r_{1n}} = 0 \\ &\frac{[M_1]}{r_{21}} + \left(1 - \frac{D_2}{D}\right)[M_2] + \frac{[M_3]}{r_{23}} + \ldots + \frac{[M_n]}{r_{2n}} = 0 \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &\frac{[M_1]}{r_{n1}} + \frac{[M_2]}{r_{n2}} + \ldots + \frac{[M_{n-1}]}{r_{n,n-1}} + \left(1 - \frac{D_n}{D}\right)[M_n] = 0 \end{aligned} \quad [2-729]$$

unde spre exemplu:

$$\frac{D_1}{D} = \frac{\begin{vmatrix} 1 & \frac{1}{r_{21}} & \frac{1}{r_{31}} \ldots\ldots & \frac{1}{r_{n1}} \\ 1 & 1 & \frac{1}{r_{32}} \ldots\ldots & \frac{1}{r_{n,2}} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ 1 & \frac{1}{r_{2n}} & \frac{1}{r_{3n}} \ldots\ldots & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & \frac{1}{r_{21}} & \frac{1}{r_{31}} \ldots\ldots & \frac{1}{r_{n1}} \\ \frac{1}{r_{12}} & 1 & \frac{1}{r_{32}} \ldots\ldots & \frac{1}{r_{n2}} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \frac{1}{r_{1n}} & \frac{1}{r_{2n}} & \frac{1}{r_{3n}} \ldots\ldots & 1 \end{vmatrix}} \qquad [2-730]$$

Ecuaţiile [2—729] au semnificaţie fizică numai atunci cînd toţi determinanţii au acelaşi semn. În cazul cînd ele sînt liniare, pentru orice alt grup de monomeri există cel mult o compoziţie azeotropă (cu excepţia situaţiei cînd 2 sau mai mulţi monomeri au aceeaşi reactivitate).

R. J. Slocombe [740] a descris o metodă grafică pentru găsirea compoziţiilor la care condiţiile de formare ale azeotropului sînt aproape satisfăcute. El a observat că aceste compoziţii sînt dispuse adesea foarte aproape de o linie ce leagă azeotropii binari, reprezentaţi pe un grafic triunghiular (Fig. 129).

A. I. Tarasov şi colab. [741] au arătat că pentru existenţa unui azeotrop condiţia necesară şi suficientă este ca P, Q şi R reprezentînd:

$$P = \left(1 - \frac{1}{r_{13}}\right)\left(\frac{1}{r_{32}} - 1\right) - \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{13}}\right)\left(\frac{1}{r_{31}} - 1\right)$$

$$Q = \left(\frac{1}{r_{21}} - \frac{1}{r_{23}}\right)\left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{13}}\right) - \left(1 - \frac{1}{r_{23}}\right)\left(1 - \frac{1}{r_{13}}\right) \qquad [2-731]$$

$$R = \left(\frac{1}{r_{31}} - 1\right)\left(1 - \frac{1}{r_{23}}\right) - \left(\frac{1}{r_{32}} - 1\right)\left(\frac{1}{r_{21}} - \frac{1}{r_{23}}\right)$$

să aibă acelaşi semn şi să difere de zero.

Compoziţia amestecului iniţial din care se formează un azeotrop este dată de:

$$[M_1]:[M_2]:[M_3] = R\left(\frac{Q}{r_{13}r_{32}}+\frac{P}{r_{12}r_{23}}+\frac{R}{r_{12}r_{13}}\right): P\left(\frac{P}{r_{21}r_{23}}+\frac{Q}{r_{23}r_{31}}+\frac{R}{r_{21}r_{13}}\right): Q\left(\frac{Q}{r_{31}r_{32}}+\frac{P}{r_{21}r_{32}}+\frac{R}{r_{12}r_{31}}\right) \quad [2-732]$$

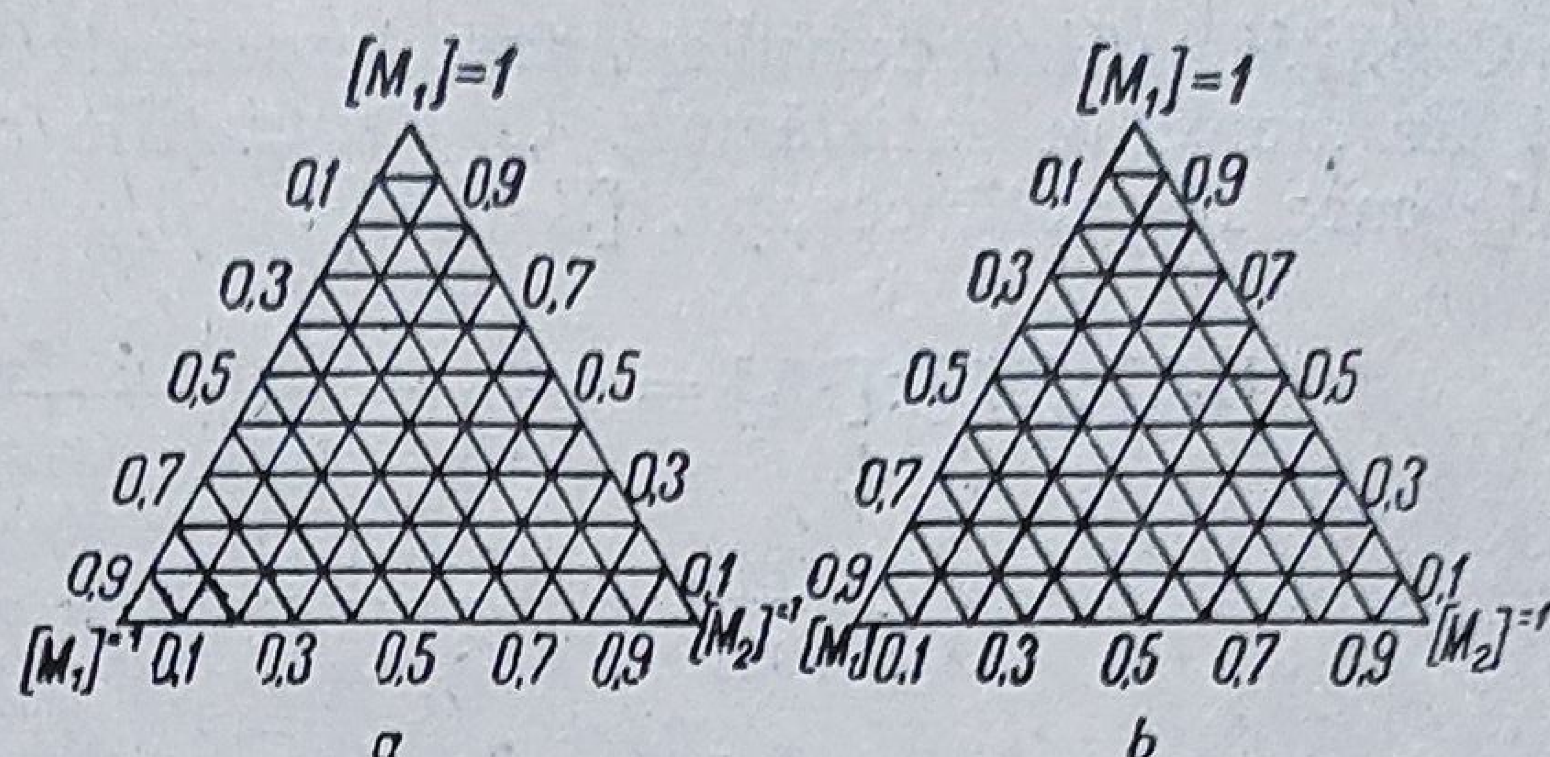


Fig. 129 Diagrama unui sistem ternar: a — $[M_1]$ stiren; $[M_2]$-2,5 diclor stiren; $[M_3]$ nitril acrilic; b — $[M_1]$-stiren, $[M_2]$-clorură de viniliden; $[M_3]$-dietilfumarat [741]

Într-o lucrare ulterioară A. I. Tarasov şi colab. [742] apreciază că azeotropul este definit mai mult de o zonă azeotropă decît de un punct, discutînd cîteva cazuri în care rapoartele reactivităţii sînt mai mici sau mai mari ca unitatea.

G. E. Ham [743] a examinat ulterior *azeotropii „parţiali"* observaţi de R. J. Slocombe şi folosind ecuaţiile simplificate ale terpolimerizării, a arătat că atunci cînd $\frac{[m_1]}{[m_2]}=\frac{[M_1]}{[M_2]}$ se găseşte relaţia:

$$\frac{[M_1]}{[M_2]}=\frac{\frac{[M_3]}{[M_2]}\left(\frac{1}{r_{21}r_{13}}-\frac{1}{r_{12}r_{23}}\right)+\frac{1}{r_{12}}\left(\frac{1}{r_{21}}-1\right)}{\frac{1}{r_{21}}\left(\frac{1}{r_{21}}-1\right)} \quad [2-733]$$

deci raportul $[M_1]/[M_2]$, „azeotropic" este o funcţie liniară de $[M_3]/[M_2]$.

Tăietura $\frac{1-r_{21}}{1-r_{12}}$ reprezintă compoziţia azeotropică pentru copolimerizarea binară $M_1 - M_2$. Analog, raportul „azeotropic" $\frac{[M_1]}{[M_3]}$ este o funcţie liniară de $\frac{[M_2]}{[M_3]}$:

$$\frac{[M_1]}{[M_3]}=\frac{\frac{[M_2]}{[M_3]}\left(\frac{1}{r_{12}r_{31}}-\frac{1}{r_{13}r_{32}}\right)+\frac{1}{r_{13}}\left(\frac{1}{r_{31}}-1\right)}{\frac{1}{r_{31}}\left(\frac{1}{r_{13}}-1\right)} \quad [2-734]$$

iar tăietura $\frac{1-r_{31}}{1-r_{13}}$ este azeotropul sistemului binar $M_1 - M_3$. Evident, pentru ca $\frac{[M_1]}{[M_2]}$ şi $\frac{[M_1]}{[M_3]}$ să aibă o semnificaţie fizică ele trebuie să fie pozitive.

Condiţia realizării unui azeotrop ternar este ca ecuaţiile [2—733] şi [2—734] să fie şimultan satisfăcute. Concentraţiile relative ale monomerilor sînt cele care respectă ecuaţia [2—735]:

$$[M_1]:[M_2]:[M_3] = \left(\frac{r_{21}}{r_{12}r_{23}} - \frac{r_{21}}{r_{12}r_{23}^2} + \frac{r_{21}}{r_{13}r_{23}} - \frac{r_{31}}{r_{13}} + \frac{r_{21}r_{31}}{r_{13}} - \frac{r_{21}}{r_{13}}\right): \\ :\left(\frac{r_{12}r_{31}}{r_{13}} - \frac{r_{31}}{r_{13}} + \frac{1}{r_{13}} - \frac{r_{21}}{r_{23}} + \frac{r_{21}}{r_{23}r_{13}} - \frac{r_{12}}{r_{13}^2}\right): \\ :\left(\frac{r_{21}}{r_{12}r_{23}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{r_{21}}{r_{23}} + r_{21} + \frac{1}{r_{13}} - \frac{r_{21}}{r_{13}}\right) \quad [2-735]$$

Desigur, pentru a avea o semnificaţie fizică, cantităţile din paranteze trebuie să fie diferite de zero şi de acelaşi semn.

2.6.2. Structura şi capacitatea de reacţie a monomerilor şi radicalilor în copolimerizare

Importanţa structurii monomerului în definirea vitezei relative a reacţiilor de homopolimerizare a monomerilor nesaturaţi a fost deja discutată în paragraful 2.4.2.

Pentru determinarea capacităţii de reacţie a diferiţilor monomeri este utilă urmărirea interacţiunii lor în raport cu un anumit radical; astfel apare posibilitatea dispunerii monomerilor într-o serie în raport cu radicalul etalon. D. G. L. James şi D. Mac-Callum [744] au comparat vitezele de adiţie la radicalul etil a diferiţilor monomeri vinilici. Astfel, s-a arătat că stirenul reacţionează incomparabil mai rapid decît acetatul de vinil sau heptena-1, datorită energiei de activare a adiţiei, mult mai mici (tabela 124).

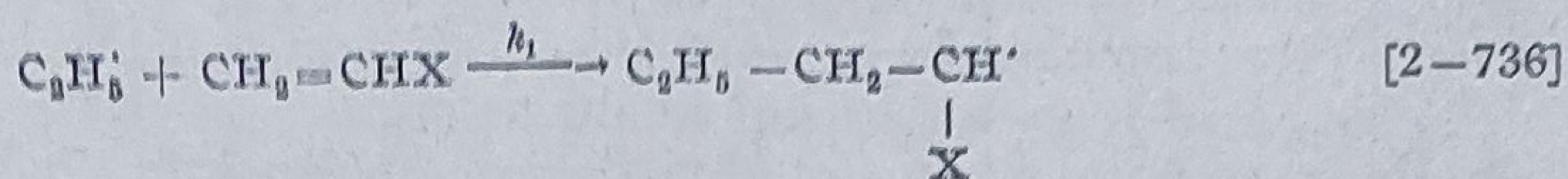
Tabela 124

Adiţia la radicalul etil a monomerilor vinilici [153]

Monomerul	$E_1^{-1/2} E_2$ Kcal/mol.	$13 + \lg \left(A_1/A_2^{1/2}\right)$
Stiren	4,0 ± 0,6	4,9 ± 0,3
Acetat de vinil	6,8 ± 0,4	5,3 ± 0,3
Heptenă—1	7,0 ± 0,2	5,2 ± 0,1

Absenţa unor diferenţe importante în valoarea factorului preexponenţial este o dovadă că influenţele sterice asupra reacţiei de adiţie a celor trei compuşi (stiren, acetat de vinil, heptenă-1) sînt comparabile. Energiile mai mici de activare ale adiţiei sînt explicabile printr-un plus în stabilitatea la rezonanţă a compusului de adiţie radical-monomer.

În studiul amintit radicalii etil au fost generaţi prin fotoliza dietilcetonei, fiind examinate două reacţii:



[2—736]



[2—737]

comparate în baza raportului $k_1/k_2^{1/2}$, dat de:

$$k_1/k_2^{1/2} = [v_{CO} - (v_{C_2H_6} + v_{C_4H_{10}})]/[M][v_{C_4H_{10}}] \quad [2-738]$$

unde v — viteza formării produsului respectiv în mol/s·cm³, iar [M] concentraţia monomerului.

Studiile de homo- şi mai ales de copolimerizare oferă posibilităţi neobişnuite pentru compararea reactivităţii radicalului faţă de o serie de monomeri. F. R. M a y o [745] a tabelat constantele vitezei de ordinul al doilea pentru adiţia radicalilor la o serie de monomeri, la temperatura de 60° (tabela 125). Astfel, pentru adiţia stirenului la radicalul aceluiaşi monomer, viteza de polimerizare în $mol \cdot l^{-1}s^{-1}$ este:

$$-\frac{d[M]}{dt} = 145\ [M^{\cdot}]\ [M] \quad [2-739]$$

Tabela 125

Constantele vitezelor de ordinul al doilea pentru adiţia radicalilor la diferiţi monomeri, la temperatura de 60 °C [746]

Monomeri	Radicali			
	$R-CH_2-\overset{\Phi^*}{\underset{H}{C}}\cdot$	$R-CH_2-\overset{COOCH_3}{\underset{CH_3}{C}}\cdot$	$R-CH_2-\overset{COOCH_3}{\underset{H}{C}}\cdot$	$R-CH_2-\overset{O-C(=O)-CH_3}{\underset{H}{C}}\cdot$
Stiren	145	1520	11500	≃ 200.000
Metacrilat de metil	278	705		≃ 140.000
Acrilat de metil	194		2090	11.500
Acetat de vinil	3	35	230	2.300

* Φ = fenil

Din tabela 125 se observă că în raport cu radicalii discutaţi stirenul este de 50—100 ori mai reactiv ca acetatul de vinil.

În baza datelor din literatura de specialitate se poate formula o regulă generală şi anume: *monomerii, caracterizaţi prin stabilitate de rezonanţă, mică, furnizează macroradicali cu stabilitate redusă şi reactivitate mare în raport cu monomerii şi invers monomerii ce prezintă înaltă stabilitate de rezonanţă dau macroradicali puţin activi în raport cu monomerii.*

Tabela 126

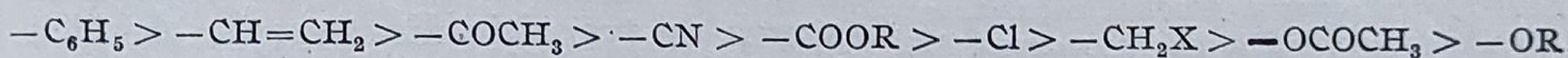
Capacitatea de reacție relativă a monomerilor (1) $\left(\frac{1}{r_1}\right)$ la 60°C [466]

Monomerul	Radicalul												
	Butadien	Stiren	Acetat de vinil	Clorură de vinil	Cloropren	Metacrilat de metil	Clorură de viniliden	Acrilat de metil	Metacrilat de metil	Nitril acrilic	Acid metacrilic	Dietil fumarat	Anhidridă maleică
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Cloropren	16	19	—	—	1,0	12	—	12	—	22	—	40	—
Butadien	1,0	1,3	—	—	0,3	4,0	20	20	25	20	—	—	—
α-Metilstiren	—	—	—	—	—	2,0	—	—	17	17	—	—	—
Stiren	0,7	1,0	50	30	0,12	2,2	12	5,5	6	20	1,4	14	100
Metacrilat de metil	1,3	1,9	70	—	0,10	1,0	4	—	1,5	5,5	—	—	50
Metacrilonitril	2,8	4	50	—	—	1,5	—	—	1,0	—	—	—	—
Acid metacrilic	—	6,7	—	—	—	—	6,7	—	—	1,0	—	—	—
Nitril acrilic	3	2,4	18	15	0,19	0,74	2,7	—	—	1,0	—	—	—
Acrilat de metil	1,3	1,3	5	12	9,09	—	1,0	1,0	—	—	—	—	50
Clorură de viniliden	0,5	0,54	30	5	—	0,4	1,0	1,2	—	1,1	0,33	22	—
Izobutenă	—	—	—	0,5	—	—	0,7	1,18	—	—	—	—	—
Clorură de vinil	—	0,05	3,5	1,0	—	0,07	0,5	0,11	—	0,30	—	2,1	120
Clorură de alil	—	0,03	1,4	—	—	0,02	0,26	—	—	0,33	—	—	—
Acetat de vinil	—	0,02	1,0	0,5	—	0,05	0,25	0,11	0,08	0,2	—	2,3	300
Acetat de alil	—	0,01	1,7	0,9	—	0,04	0,17	0,2	—	—	—	—	—
Eter viniletilic	—	0,01	0,3	—	—	—	0,3	0,3	—	0,2	—	—	—
Anhidridă maleică	—	20	18	3,5	—	0,15	0,1	0,36	—	0,16	—	—	1,00
Dietil fumarat	—	3,3	90	8	0,15	—	0,08	—	—	0,12	—	1,0	—
Dietil maleat	—	0,17	6	1,3	—	0,05	0,025	—	—	0,08	—	—	—

Prin cercetarea copolimerizării unui monomer M cu monomerii M_1, M_2, M_3, etc. se pot constitui serii ale capacităţilor de reacţie ale acestora în raport cu radicalul M˙. Analog se pot obţine serii în raport cu un alt radical, care conform teoriei capacităţii de reacţie ideale trebuie să coincidă.

Ca măsură a capacităţii de reacţie se poate lua valoarea $r_1 = k_{211}/k_{212} = k_{11}/k_{12}$ care arată de cîte ori capacitatea de reacţie a monomerului M_1 cu macroradicalul $M_i^{\cdot}$ se deosebeşte de cea a monomerului M_2 cu acelaşi macroradical. Cu cît este mai mică valoarea r_1 cu atît desigur, va fi mai mare k_{12} şi deci capacitatea de reacţie a monomerului M_2 în raport cu $M_i^{\cdot}$. Adesea, din comoditate, capacitatea de reacţie se caracterizează prin $1/r_1$. Cu cît este mai mare valoarea $1/r_1$ cu atît mai crescută capacitatea de reacţie a monomerului în raport cu radicalul dat. În tabela 126 sînt prezentate serii pentru capacităţile de reacţie ale monomerilor în raport cu diferiţi radicali. Cu cîteva excepţii se constată scăderea valorii $1/r_1$ în toate coloanele.

Date experimentale, bine fundamentate, existente în literatură permit stabilirea influenţei substituienţilor asupra capacităţii de reacţie a monomerilor cu radicalii. În funcţie de influenţa exercitată asupra capacităţii de reacţie a olefinelor, substituenţii pot fi dispuşi, după cum urmează:



$$-C_6H_5 > -CH{=}CH_2 > -COCH_3 > -CN > -COOR > -Cl > -CH_2X > -OCOCH_3 > -OR$$

O succesiune analogă s-a înregistrat şi pentru combinaţiile acetilenice.

2.6.2.1. Influenţa conjugării

Cercetarea seriei obţinute prin dispunerea diferiţilor substituenţi, anterior discutată, arată că în mare măsură, capacitatea de reacţie a monomerilor este determinată de *conjugarea dublei legături cu substituentul*. Astfel, stirenul este mai reactiv decît acetatul de vinil (tabela 127). Se remarcă că fiecare dintre cei trei radicali reacţionează mult mai uşor cu monomerii stabilizaţi prin rezonanţă — stiren şi metacrilat de metil, faţă de cel nestabilizat (acetat de vinil). De aceea un amestec de stiren şi metacrilat de metil va forma mai uşor un copolimer 1:1 în timp ce amestecurile stiren + acetat de vinil sau metacrilat de metil + acetat de vinil vor da doar homopolimerii monomerilor stabilizaţi prin rezonanţă.

Efectele de rezonanţă descrise pot fi prinse schematic pe o diagramă a unei reacţii chimice [143]. Într-o asemenea diagramă (Fig. 130) monomerii stabilizaţi prin rezonanţă şi macroradicalii corespunzători sînt simbolizaţi prin indicele „S" (M_S, $P_S^{\cdot}$, etc.), iar monomerii nestabilizaţi şi radicalii respectivi prin M şi P˙. Se pot lua în considerare patru reacţii de creştere ale monomerilor stabilizaţi şi nestabilizaţi cu macroradicalii lor:



$$P^{\cdot} + M \rightarrow P^{\cdot}$$



$$P^{\cdot} + M_S \rightarrow P_S^{\cdot}$$



$$P_S^{\cdot} + M_S^{\cdot} \rightarrow P_S^{\cdot} \qquad [2-740]$$



$$P_S^{\cdot} + M \rightarrow P^{\cdot}$$

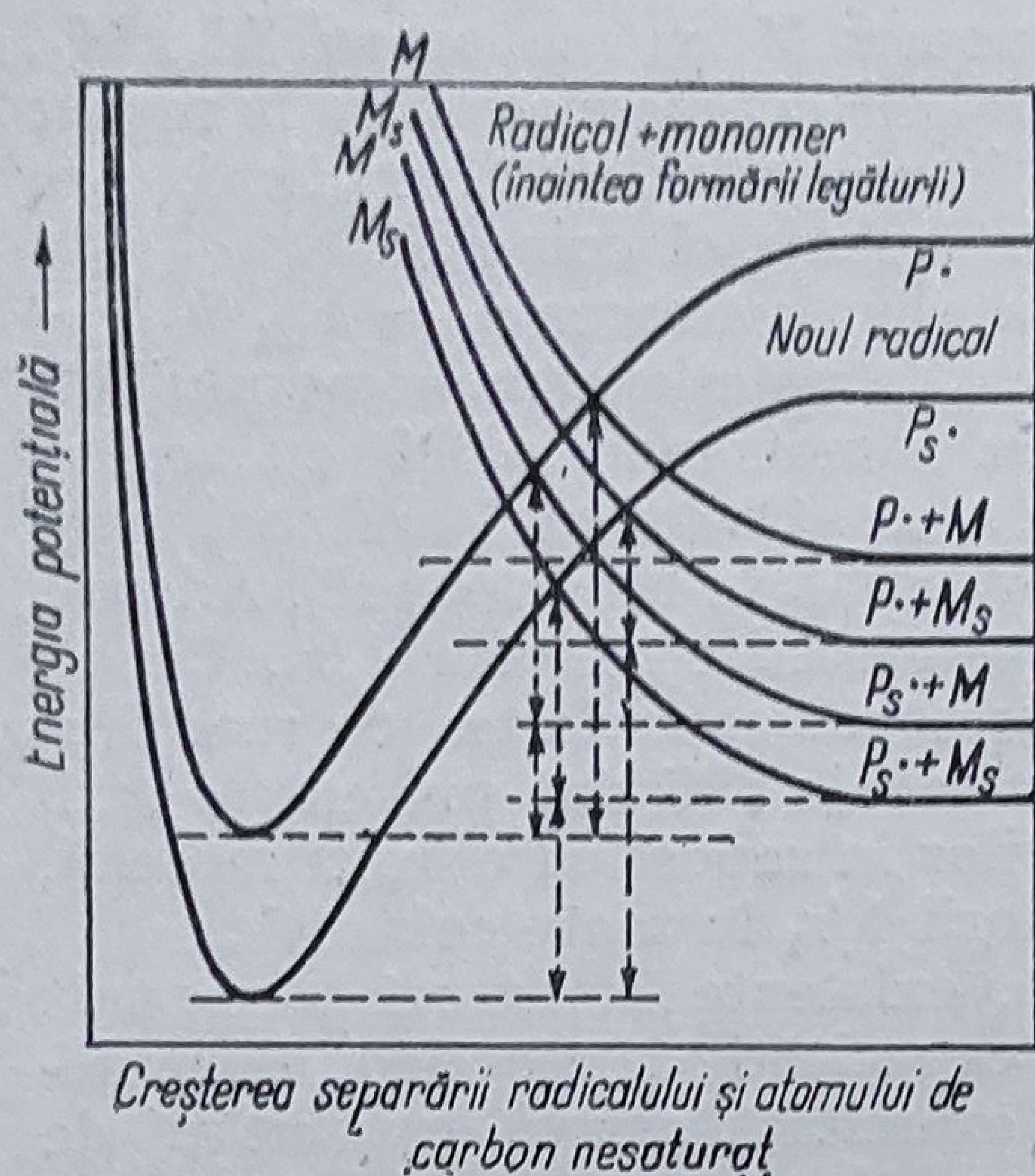
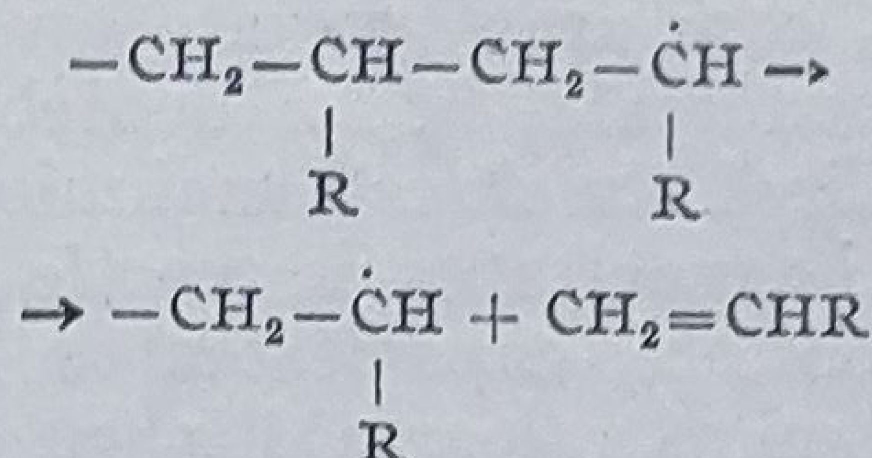


Fig. 130 Diagrama reacției coordinate a adiției macroradicalilor la monomer [143]

Diagrama reprezentată în fig. 130 constă din două serii de curbe — prima alcătuită din *două curbe Morse* descrie schematic energetica unei reacții de depropagare de forma:



[2–741]

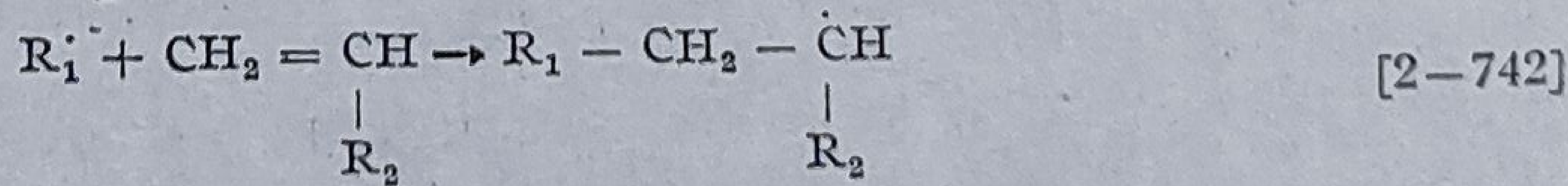
cea de a doua — constînd din *patru curbe de respingere* ce descriu energetica apropierii unei molecule de monomer de capătul activ al unui macroradical. Punctele de intersecție dintre curbele Morse și curba de respingere reprezintă starea de tranziție din reacția chimică, iar distanța pe verticală dintre două puncte marcate cu săgeți reprezintă energia de activare a fiecărei etape în parte. Deoarece interacțiunea de rezonanță conferă un grad de stabilitate radicalilor comparativ cu monomerii, distanța ce separă cele două curbe Morse este mai mare decît cele dintre curbele de respingere, caracterizînd interacțiunea a doi monomeri diferiți cu același radical. În consecință distanțele ce separă prima și a treia curbă de respingere și respectiv a doua și a patra, reprezentînd interacțiuni dintre doi radicali diferiți cu un monomer dat, trebuie să fie egale cu cea ce separă două curbe Morse. Din reprezentarea grafică se observă că ordinea energiilor de activare este următoarea:

$$\Delta E^{\neq}(12-23) > \Delta E^{\neq}(12-22) > \Delta E^{\neq}(12-20) > \Delta E^{\neq}(12-21)$$

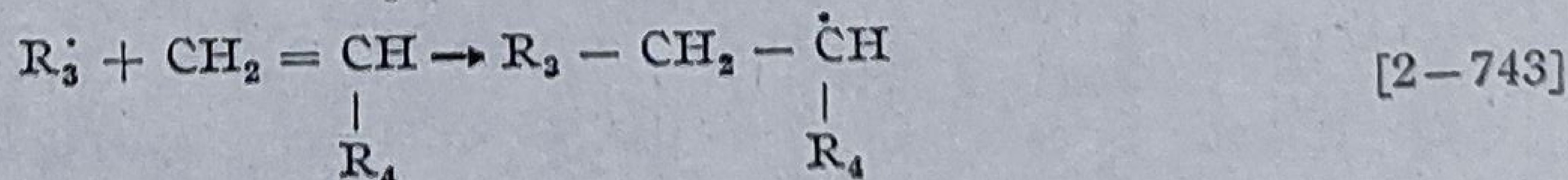
Presupunînd entropiile de activare egale, ceea ce pare să fie confirmat de literatură, ordinea vitezelor de reacție ar trebui să fie inversă. Această reprezentare schematică exprimă de ce viteza de homopolimerizare a unui monomer nestabilizat este mai mare decît a unuia stabilizat prin rezonanță.

Energiile relative de activare calculate pentru diferite reacții radical-monomer, din figura 130, sînt bine confirmate de datele tabelelor 127 și 128, subliniindu-se că reacția cea mai rapidă de creștere decurge între un radical nestabilizat și un monomer stabilizat.

Pentru explicitarea rolului conjugării asupra stabilizării monomerilor, respectiv radicalului, se pot discuta următoarele reacții:



[2–742]



[2–743]

Tabela 127

Vitezele relative de adiție a cîtorva macroradicali la diferiți monomeri [143]

Monomerii	Radicalul		
	PS·	PMMA·	PVA·
Stiren	1	1	1
Metacrilat de metil	2,0	0,42	0,67
Acetat de vinil	0,018	0,021	0,010

Tabela 128

Viteza relativă de adiție a unor macroradicali la diferiți monomeri [143]

Radicalul	Monomerul		
	Stiren	Metacrilat de metil	Acetat de vinil
PS·	1	1	1
PMMA·	9,9	2,1	11,5
PVA·	2100	700	1150

unde $CH_2 = CH - R_2$ este un monomer neconjugat. În reacția [2—742] energia de schimb $[-\Delta H]$ este mai mare ca în [2—743]. Evident, concurența către reacție între doi monomeri va fi determinată de vitezele relative, deci în principal de energia de activare și într-o mai mică măsură de căldura de reacție. Totuși M. G. Ewans și colab. [746, 747] consideră că pentru un asemenea tip de reacție există un paralelism între viteză și stabilitatea radicalului și prin urmare energia de activare a reacției [2—742] trebuie să fie mai mică decît a reacției [2—743]. Dacă diferența dintre energiile de activare este 1 Kcal și nu există diferență în entropia de activare, constanta vitezei pentru prima reacție, la 50°, va fi de aproximativ 5 ori mai mare decît a doua. Relația calitativă dintre energii rezultă din figura 131.

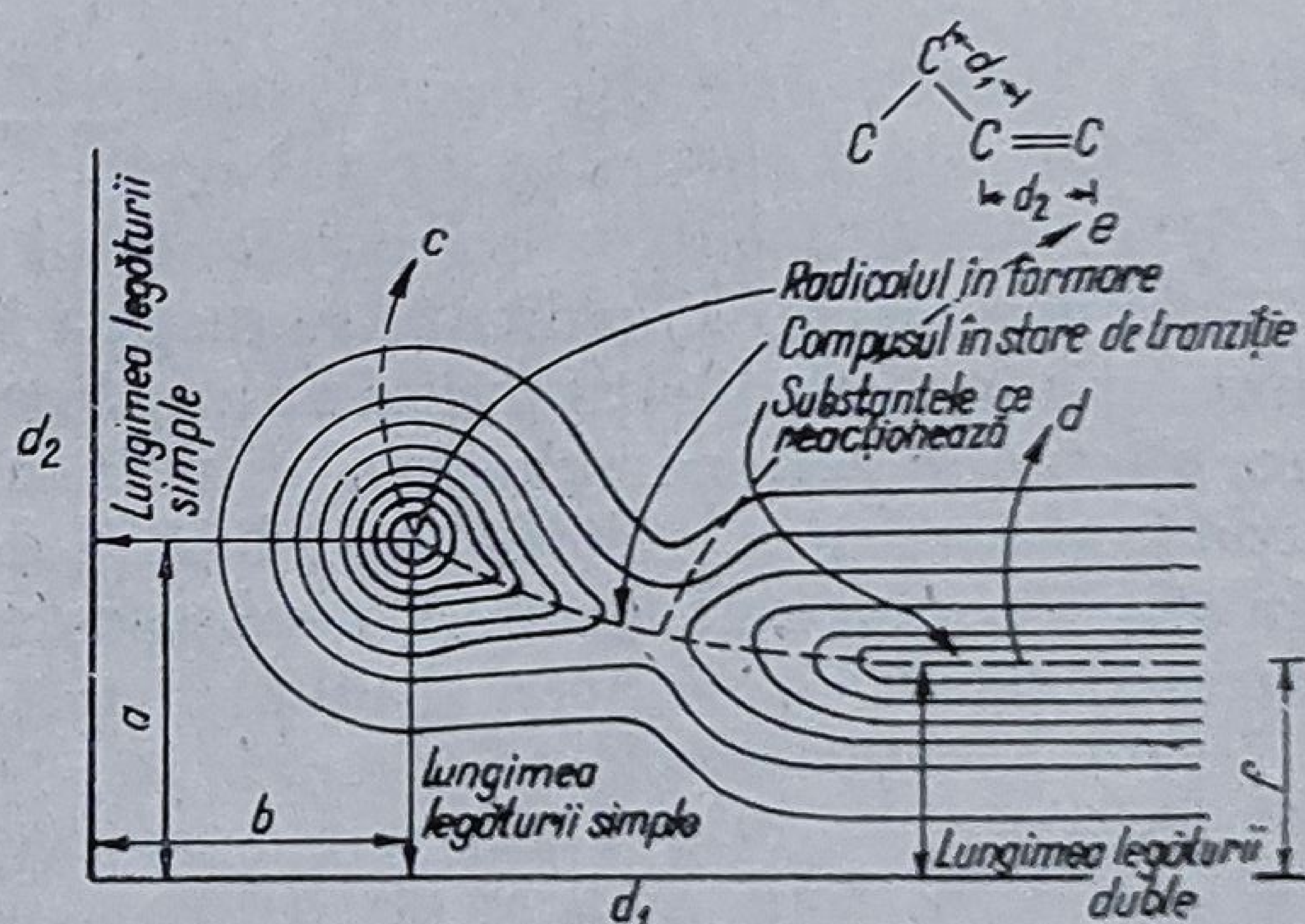


Fig. 131 Curbele energiei potențiale pentru adiția radicalilor la dubla legătură: d_2 — lungimea legăturii duble; a, b — lungimea legăturii simple; c — radicalul format; d — particula care reacționează; e — starea de tranziție; f — lungimea legăturii duble [643]

M. G. Ewans și colab. ținînd seama de căldura de reacție, de energia macroradicalului în creștere, de energia monome-

rilor şi a radicalului creiat, formulează o expresie a energiei de activare (Fig. 131) demonstrînd că stabilizarea prin conjugare a radicalului produs va fi mult mai pronunţată decît a monomerului însuşi.

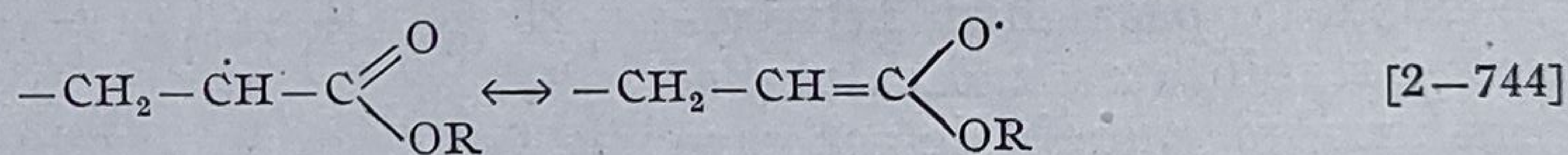
Pe de o parte existenţa conjugării în monomer trebuie să stabilizeze dubla legătură şi să scadă implicit capacitatea de reacţie a acestuia, iar pe de altă parte, prin interacţiunea unui monomer cu un radical se formează un nou radical, al cărui electron neîmperecheat intră în conjugare cu substituientul. Se produc astfel două efecte. Predominarea unuia sau a celuilalt, va condiţiona influenţa substituientului asupra capacităţii de reacţie a monomerului. S-a dovedit că scăderea reacţionabilităţii monomerului, corelată cu conjugarea din interiorul său este mai mică decît scăderea capacităţii de reacţie determinată de stabilizarea prin rezonanţă a radicalului (tabela 129).

Tabela 129

Capacitatea de reacţie a legăturii în reacţiile de copolimerizare [466]

Substituientul	Capacitatea de reacţie relativă	Energia de conjugare Kcal/mol.	
		Monomer	Radical
$-H$, $-OCH_3$	1	0	0
$-CH_3$, $-OOCCH_3$	3	2,5	4
$-COOH$, $-COOR$	40	2,5	—
$-CH{=}CH_2$, $-C_6H_5$	75	3,5	2,5

La stabilizarea radicalilor pot participa diferite structuri de rezonanţă. Astfel în cazul celor ce conţin grupe carbonilice, stabilizarea implică participarea unor structuri de forma:



$$-CH_2-\dot{C}H-C{\scriptstyle\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow OR}} \longleftrightarrow -CH_2-CH{=}C{\scriptstyle\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O^{\cdot}}{\searrow OR}} \qquad [2-744]$$

Ca şi monomerii şi radicalii se dispun în serii în funcţie de capacitatea lor de reacţie, substituienţii avînd în acest caz o mai importantă influenţă deoarece electronii neîmperecheaţi sînt mult mai mobili decît cei ce intră în constituţia legăturilor π. Astfel capacităţile de reacţie ale radicalilor provenind din stiren sau acetat de vinil, depăşesc de cîteva ori pe cele ale monomerilor corespunzători.

2.6.2.2. Influenţa polarităţii

S-a dovedit că dacă produsul constantelor de copolimerizare este unitar adiţia la macroradicalul în creştere a unui monomer oarecare se produce la întîmplare. Dacă însă $r_1 = r_2 = 0$, radicalul reacţionează cu monomerul străin şi unităţile structurale se dispun alternativ în catena macromolecu-

rilor şi a radicalului creiat, formulează o expresie a energiei de activare (Fig. 131) demonstrînd că stabilizarea prin conjugare a radicalului produs va fi mult mai pronunţată decît a monomerului însuşi.

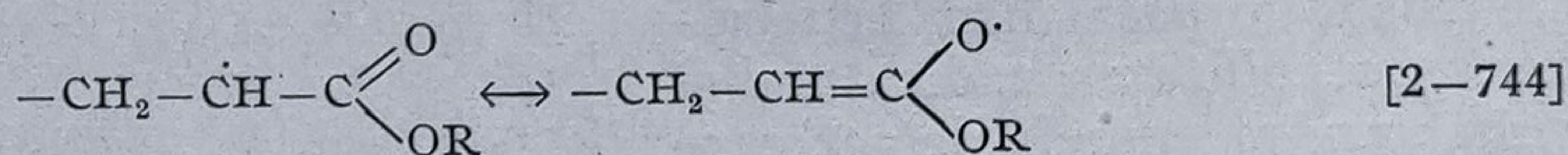
Pe de o parte existenţa conjugării în monomer trebuie să stabilizeze dubla legătură şi să scadă implicit capacitatea de reacţie a acestuia, iar pe de altă parte, prin interacţiunea unui monomer cu un radical se formează un nou radical, al cărui electron neîmperecheat intră în conjugare cu substituientul. Se produc astfel două efecte. Predominarea unuia sau a celuilalt, va condiţiona influenţa substituientului asupra capacităţii de reacţie a monomerului. S-a dovedit că scăderea reacţionabilităţii monomerului, corelată cu conjugarea din interiorul său este mai mică decît scăderea capacităţii de reacţie determinată de stabilizarea prin rezonanţă a radicalului (tabela 129).

Tabela 129

Capacitatea de reacţie a legăturii în reacţiile de copolimerizare [466]

Substituientul	Capacitatea de reacţie relativă	Energia de conjugare Kcal/mol.	
		Monomer	Radical
$-H$, $-OCH_3$	1	0	0
$-CH_3$, $-OOCCH_3$	3	2,5	4
$-COOH$, $-COOR$	40	2,5	—
$-CH{=}CH_2$, $-C_6H_5$	75	3,5	2,5

La stabilizarea radicalilor pot participa diferite structuri de rezonanţă. Astfel în cazul celor ce conţin grupe carbonilice, stabilizarea implică participarea unor structuri de forma:



Ca şi monomerii şi radicalii se dispun în serii în funcţie de capacitatea lor de reacţie, substituienţii avînd în acest caz o mai importantă influenţă deoarece electronii neîmperecheaţi sînt mult mai mobili decît cei ce intră în constituţia legăturilor π. Astfel capacităţile de reacţie ale radicalilor provenind din stiren sau acetat de vinil, depăşesc de cîteva ori pe cele ale monomerilor corespunzători.

2.6.2.2. Influenţa polarităţii

S-a dovedit că dacă produsul constantelor de copolimerizare este unitar adiţia la macroradicalul în creştere a unui monomer oarecare se produce la întîmplare. Dacă însă $r_1 = r_2 = 0$, radicalul reacţionează cu monomerul străin şi unităţile structurale se dispun alternativ în catena macromolecu-

lară. Drept măsură a succesiunii în sistemul dat servesc valorile r_1 şi r_2. Cu cît produsul $r_1 \cdot r_2$ este mai apropiat de zero, cu atît tendinţa de alternare este mai mare.

S-a arătat că monomerii pot fi dispuşi într-o serie în care cu cît este mai îndepărtată perechea de monomeri cu atît este mai mic produsul $r_1 \cdot r_2$ şi respectiv mai mare tendinţa de alternare. Cercetînd o asemenea serie (tabela 130) rezultă cu claritate că succesiunea este determinată de modificarea capacităţii substituienţilor de a extrage electronii dublei legături. La partea superioară a seriei se găsesc combinaţiile conţinînd substituienţi caracterizaţi prin proprietăţile donoare cele mai pronunţate, iar cei cu capacităţi acceptoare se plasează la partea inferioară. De aici concluzia existenţei unei corelaţii între proprietăţile polare ale monomerilor şi tendinţa lor de alternare.

Tabela 130

Podusul reactivităţilor relative pentru cîteva perechi de monomeri [143]

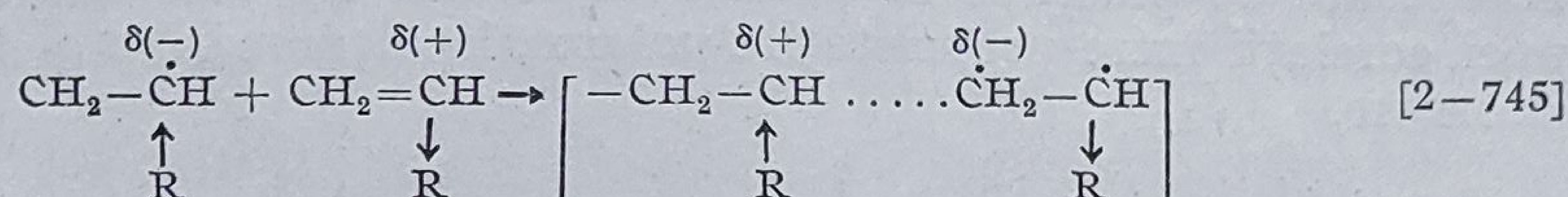
$r_1 r_2$							
Butadienă(−1,05)							
1,1	*Stiren* (−0,80)						
	0,6	*Acetat de vinil* (−0,22)					
0,3	0,3	0,7	*Clorură de vinil* (+0,20)				
0,1	0,3	0,6	0,9	*Clorură de viniliden* (+0,36)			
0,03	0,2	0,3	1,0	0,6	*Metacrilat de metil* (+0,40)		
0,04	0,1	0,9	0,5	1,0	0,5	*Acrilat de metil* (+0,60)	
0,02	0,02	0,2	0,1	0,3	0,2	1,0	*Nitril acrilic* (+1,20)

Este de presupus că grupele electron-acceptoare pot modifica polaritatea moleculei şi radicalului favorizînd reacţia ; în consecinţă modificarea constantei dielectrice a mediului influenţează de regulă puternic procesul. Totuşi în multe cazuri, acest efect nu se remarcă [749]. Explicaţia nu se mai caută în polaritatea substanţelor iniţiale, ci a produselor în stare de tranziţie.

După părerea lui C. Walling, energia stării de tranziţie poate fi micşorată prin participarea structurilor de rezonanţă formate, la transferul electronului între radical şi monomer. Scăderea energiei stării de tranziţie, trebuie să conducă la creşterea vitezei procesului. Posibilitatea transferului de electroni în starea de tranziţie este confirmată prin influenţa susbtituienţilor *meta* şi *para* asupra capacităţii de reacţie a stirenului şi α — metil stirenului în reacţii cu radicali de polarităţi diferite.

În studiile de copolimerizare fiecare pereche de monomeri poate fi caracterizată prin două constante r_1 şi r_2. Dacă ar fi posibilă definirea prin constante nu a perechii ci a monomerilor individuali, s-ar putea prezice teoretic activitatea relativă.

S-a acceptat că interacţiunile polare între monomerul electronegativ şi radicalul electropozitiv sau invers, devin importante în condiţiile stabilizării stării de tranziţie apărută prin adiţia celor doi reactanţi [749, 750] şi care se manifestă mai ales atunci cînd distanţa dintre ei este foarte mică. Această precizare, pare să fie favorizată faţă de sugestia că efectul polar ar deriva din atracţia stării de bază a unui radical puţin încărcat, pentru un alt monomer, atracţie mărită din cauza absenţei efectului solventului, în reacţiile de polimerizare radicalică [751]. Pentru perechile de monomer, cu foarte puternică tendinţă de alternare ($r_1 . r_2 = 0$) s-au luat în discuţie complecşii de transfer încărcaţi, ai stării de tranziţie [2—745]:



în scopul explicării energiilor de activare foarte mici observate. Efectul polar, ce produce creşterea vitezei de reacţie la adiţia radicalului, ar fi în aceeaşi măsură responsabil de formarea legăturii C—C între două unităţi neidentice ce se repetă în lanţul de bază al polimerului. Această concluzie se bazează pe compararea valorilor numerice a căldurilor de homo- şi copolimerizare a monomerilor individuali. Căldurile de copolimerizare pentru două sisteme de monomeri cu puternice tendinţe de alternare cît şi pentru unul ce conduce la un copolimer statistic se prezintă în tabela 131 [752]. Asemenea date sugerează în genere că temperaturile limită ale copolimerizării trebuie să fie considerate mai mari decît cele ale homopolimerizării. Reactanţii caracterizaţi prin densităţi electronice mari se numesc radicali sau *monomeri donori* şi invers, cei cu densităţi mici radicali sau *monomeri acceptori*.

Tabela 131

Căldurile de copolimerizare pentru diferite perechi de monomeri [752]

Comonomeri (ΔHp)*	$r_1 r_2$	Căldura de copolimerizare Kcal. mol.$^{-1}$
Nitril acrilic (17,3)—stiren (16,4)	0,016	34,7
Nitril acrilic—acetat de vinil (21,3)	0,24	38,2
Nitril acrilic—metacrilat de metil (13,0)	0,18	28,4

* În paranteze sînt date căldurile de polimerizare ale monomerilor individuali, în Kcal.mol^{-1}

S-au făcut încercări spre a aşeza influenţele efectelor polare pe baze cantitative, obţinîndu-se două tratări aproximative: una întemeiată pe *ecuaţia lui Hammett* cea de a doua, complet empirică, denumită *schema Q-e*. O tratare teoretică a acesteia din urmă arată că aproximările stînd la baza celor două metode sînt relativ apropiate [753, 754].

Metoda de aproximare Hammett. L. H a m m e t t [754] a arătat că influența substituienților, ocupînd pozițiile meta și para în nucleul benzenic, asupra vitezelor de reacție și constantei de echilibru este definită de relația:

$$\log k/k_0 = \rho\sigma \qquad [2-746]$$

în care: k și k_0 — constantele de reacție (sau de echilibru) pentru molecula substituită și nesubstituită; σ — constantă caracteristică substituientului; ρ — constantă caracteristică tipului de reacție (substituție, adiție, hidroliză, etc.).

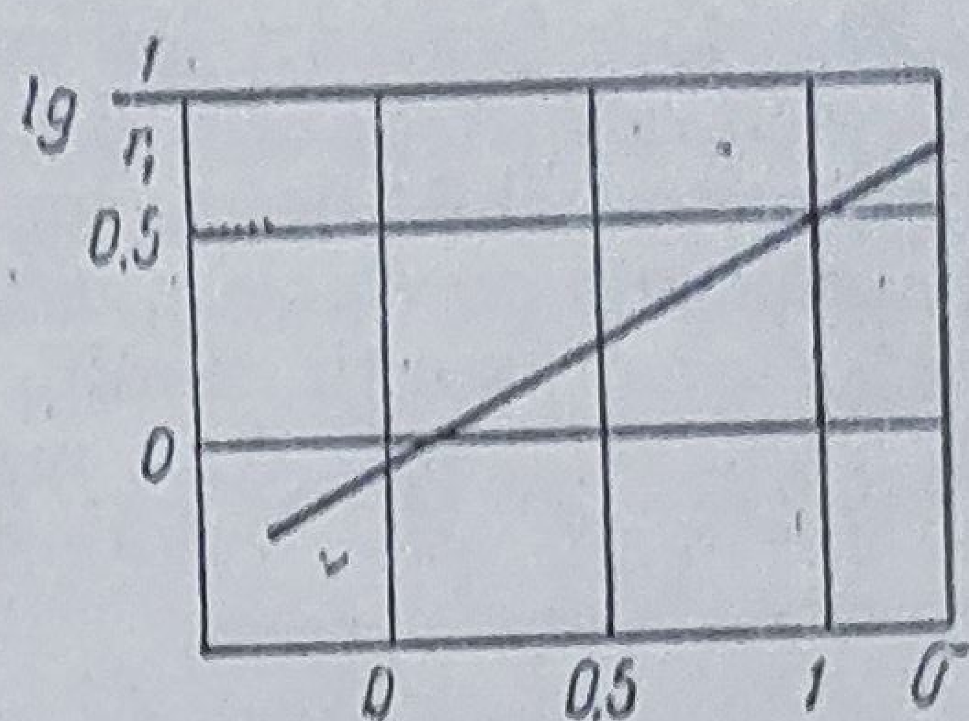
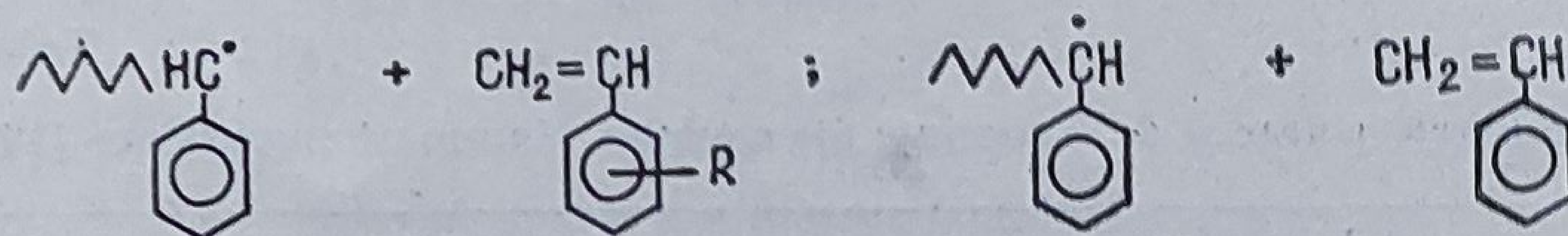


Fig. 132 Variația lg $1/r_1$ în funcție de σ [643]

Valabilitatea ecuației H a m m e t t a fost verificată pentru numeroase reacții ionice (peste 1000), în timp ce pentru reacții radicalice sfera aplicabilității este mult limitată.

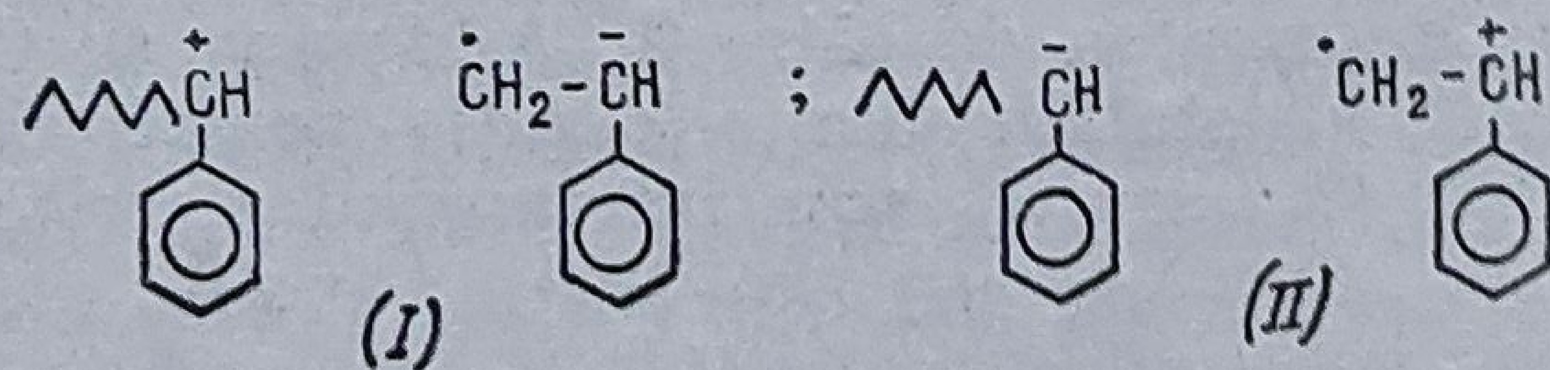
C. W a l l i n g arată că viteza de adiție a radicalului stiril la moleculele stirenului substituit în ciclu acceptă ecuația H a m m e t t. Constanta r_1 este dată de raportul constantelor vitezelor de adiție a radicalului stiril la monomerul stiren și la diferiți substituienți ai acestuia, $1/r_1$ reprezentînd viteza relativă a unor reacții de tipul:



Din figura 132 rezultă variația log $1/r_1$ în funcție de constanta substituientului σ; ρ=0,51. Această valoare pozitivă probează că se produce creșterea vitezei de reacție la introducerea *substituienților acceptor-electronici*.

Constantele lui H a m m e t t caracterizează valoarea și semnul sarcinii induse de substituient la atomul aparținînd nucleului benzenic. Substituienții de tip acceptor-electronic, caracterizați prin valoare pozitivă a constantei ρ, creează o sarcină de același semn la *atomul nodal*; cei *donori electronic*, avînd ρ negativ induc corespunzător o sarcină negativă sau o diminuiază pe cea pozitivă de la atomul nodal.

Atunci cînd substituientul lipsește, structurile ionice în starea de tranziție nu sînt echivalente, din cauza asimetriei:



Pentru a explica influența substituienților trebuie să se admită că structura (I) este mai probabilă pentru reprezentarea stării de tranziție decît (II).

Datele referitoare la radicalul stiril arată o respectare mulțumitoare a ecuației lui H a m m e t t [2—746]. Aplicarea acesteia este însă nesigură pentru perechile de monomeri ce manifestă puternică tendință de alternare în molecula copolimerului format. Pentru aceste cazuri, se recomandă utilizarea unei ecuații modificate, avînd la bază considerarea unei reacții de transfer de lanț cu un macroradical conținînd toluen [143]

$$\log k_p = \log k_t + \alpha\sigma + \beta \qquad [2-747]$$

k_p — constanta vitezei de creștere ; k_t — constanta vitezei de transfer de lanț. Atunci cînd constanta vitezei de transfer (k_t) se cunoaște, ecuația [2 — 747] poate servi la determinarea constantei de creștere. σ_1 — suma algebrică a constantelor σ — H a m m e t t pentru substituienții ce intră în constituția radicalului ; α — o constantă specifică polarității monomerului ; β — constantă specifică stabilizării prin rezonanță a monomerului. Constantele α și β se calculează din rapoartele de reactivitate, date de ecuația [2—748], valorile fiind cuprinse în tabela 132 :

$$\log r_1 = (\alpha_1 - \alpha_2)\sigma_1 + (\beta_1 - \beta_2) \qquad [2-748]$$

Tabela 132

Constantele polare și de rezonanță ale ecuației Hammett modificate [143]

Monomerul	Constantele ecuației [2—736]	
	α	β
Nitril acrilic	−3,1	5,3
Acrilat de metil	−3,0	5,2
Metacrilonitril	−2,4	5,4
Clorură de vinil	−1,4	3,65
Metacrilat de metil	−1,4	4,9
Acetat de vinil	0	3,0
Stiren	0	4,85

Schema Q-e. Schema *Q-e* pentru corelarea cantitativă a reactivităților relative ale monomerilor, în copolimerizări, s-a bucurat de o deosebită atenție de la introducerea sa de către T. A l f r e y și C. Price în 1947 [720]. Acești autori, au stabilit cîte o ecuație pentru fiecare constantă a vitezei de creștere, k_{12} sau k_{21} prin intermediul a trei caracteristici ale monomerului : *P*, *Q* și *e*.

$$k_{ij} = P_i Q_i \, exp\,(-e_i e_j) \qquad [2-749]$$

Constantele *P* și *Q* reprezintă parametri dependenți exclusiv de reactivitatea radicalului, respectiv a monomerului ambele determinate de efectul

de rezonanță. Pe de altă parte e este un parametru constant definit de caracteristicile polare atît ale radicalului cît și ale monomerului. Calculele rapoartelor reactivităților relative a doi monomeri în raport cu un radical, conduc la simplificarea acestei ecuații prin eliminarea termenului P:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{P_1Q_1\, exp\, (-e_1e_1)}{P_1Q_2\, exp\, (-e_1e_2)} = \frac{Q_1}{Q_2}\, exp\ [-e_1(e_1-e_2)] \qquad [2-750]$$

Parametrului e i se atribuie valori negative sau pozitive după cum aparține unor monomeri bogați sau săraci în electroni. Atît monomerul cît și radicalul său se caracterizează prin aceeași valoare e. Deoarece ecuația are un caracter empiric, intuitiv, inițial s-a ales pentru utilizarea sa un standard-stirenul în care valorile Q și e s-au notat convențional cu 1,0 și respectiv $-1,0$ (ulterior e a fost revizuit la 0,8 [755]). Valorile Q și e sînt calculate pentru un număr mare de monomeri vinilici; cîteva date selectate sînt reprezentate în tabela 133. Desigur valorile Q și e ale fiecărui monomer nu sînt unice, riguroase, ci variază de la caz la caz în funcție de raportul particular de reactivitate folosit pentru calcul (tabela 134). În consecință valorile Q și e diferă pentru diferite tipuri de copolimerizări. Tabela 135 conține acești parametri caracterizînd trei reacții de copolimerizare ale nitrilului acrilic cu acetatul de vinil.

Tabela 133

Valorile Q și e ale cîtorva monomeri [757]

Monomerul	Q	e
Nitril acrilic	0,60	1,20
Acrilat de metil	0,42	0,60
Metacrilonitril	1,12	0,81
Clorură de vinil	0,044	0,20
Metacrilat de metil	0,74	0,40
Acetat de vinil	0,026	−0,22
Stiren	1,0	−0,80

Schema Q-e poate fi folosită în scopul prevederii raporturilor de reactivitate aproximative pentru doi sau chiar trei monomeri diferiți [153]. Se poate aprecia că ea furnizează doar date calitative, ce pot fi sugestiv reprezentate grafic într-o hartă schematică Q-e de tipul celei din figura 133 [143]. Aceasta este împărțită în patru zone corespunzător influenței caracteristicilor de rezonanță și polare asupra tendinței de copolimerizare. Zonele II și IV, caracterizate prin valori mari ale lui Q conțin monomeri ce formează radicali stabilizați prin rezonanță, iar I și III monomeri lipsiți de efectul de conjugare, furnizînd în consecință radicali nestabilizați. Conform celor deja discutate va exista o mică tendință de copolimerizare între

Relaţia dintre capacităţile de reacţie ale monomerilor

Macroradicali (Valorile e) / Monomeri (Valorile Q)		−1,40 N-vinilcarbazol	−1,27 α-Metilstiren	−1,22 Izopren	−1,14 Vinilpirolidonă	−1,06 Norbornadien	−1,05 Butadienă 1,3	−1,02 Izocianat de propenil	−0,98 *p*-Metilstiren
1		2	3	4	5	6	7	8	9
Cianură de viniliden	20,1								
2-Clorbutadien	7,26			0,13	0,13		0,06		
Izopren	3,33			1,00	1,00				
Butadien	2,39	0,016	0,01				1,00		
Acid metacrilic	2,34								
2-Fluorbutadien	2,08		0,4	0,2	0,2				
Diclorstiren	1,60		0,14				0,65		
2-Vinilpiridină				0,6	0,6				
p-Metilstiren	1,27								1,00
Acrilamidă	1,18								
Acid acrilic	1,15				0,15				
Metacrilonitril	1,12		0,12						
p-clorstiren	1,03		0,25						0,61
Dimetilitaconat	1,03								
Stiren	1,00	0,03	0,38	1,9	0,05		1,4	0,14	0,96
Metilvinilpiridină	0,98						1,3		
α-Metilstiren	0,98		1,00				1,6		
Acroleină	0,85								
Metacrilat de metil	0,74	0,04	0,14		0,010		0,75	0,14	0,44
Metacrilat de butil	0,72								
Dietilfumarat	0,61						2,1		
Metilvinilcetonă	0,69								
Nitril acrilic	0,60		0,1	0,4		0,08	0,4	0,1	0,3
2-Cloralilacetat	0,53	e=—	1,12						
Acrilat de etil	0,52					0,01		0,2	
Acrilat de butil	0,50								
Acrilat de metil	0,46	0,05			0,4			0,1	
N-Vinilcarbazol	0,41								
Izopropilizocianat	0,23	e=	2,25					1,00	
Anhidridă maleică	0,23								
Clorură de viniliden	0,22	3,7				0,08		0,31	
Vinilizocianat	0,16								
N-Vinilpirolidonă	0,14			1,00					
N-vinilsuccinimidă	0,13								
Norbornadien	0,09					1,00			
Vinilbenzoat	0,061				2,4				

Tabela 134

cu macroradicalii în procesul de copolimerizare [646]

Stiren −0,80	Viniloxazolidinonă −0,80	Izocianat de vinil −0,70	2-metil-vinilpiridină −0,58	−0,55	Vinilstearat −0,52	2-vinilpiridină −0,50	2-Fluorbutadienă −0,43	Etenă −0,40	N-vinilsuccinimidă −0,34	p-clorstiren −0,33	n-butilmetacrilat −0,23	Acetat de vinil −0,22
10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
0,005				0,8								
0,05						0,06	0,22					0,005
0,6						0,5	2,0					0,001
0,78			0,7		0,03							
0,15						1,6					1,2	0,01
0,50							1,00					
0,37						1,1						
0,55						1,00						
0,83										1,1		
			0,01									
0,15											3,7	0,1
0,30										0,45	0,69	12
0,74										1,00		
0,48										0,69		
1,00	0,05	0,08	0,91	0,05	0,01	1,14	1,55		0,09	1,03	0,64	0,01
0,81			1,00									
2,3							1,7			1,5		
						0						0,1
						0,8	1,5	0,2	0,06	0,9		0,02
0,52	0,03	0,16	0,6								1,00	0,02
0,54								0,25				0,01
0,30												
												0,05
0,29		0,2	0,3	0,05	0,04	0,5	0,6	0,6	0,16		1,1	0,05
0,37												
4,1												
						0,10		0,03				
0,80						1,8		0,2	0,4			0,1
0,76												
0,75		0,1	0,9									0,13
												0,06
5,7												
7									0,32		0,22	0,02
0,02				0,1	0,07							
												0,24
2,1	0,08	0,3		0,4								
8,1		1,00		0,4					1,00			
16									1,00			0,18
7												0,4
38				1,00								

1		2	3	4	5	6	7	8	9
Dietilmaleat	0,0		e==	1,49			8,1		
Viniloxazolidonă	0,057								
Clorură de alil	0,056								
Clorură de vinil	0,044				0,4	0,35	8,8		
Vinilstearat	0,034						35		
Vinilpinonat	0,034						38		
Eter etilvinilic	0,032		e =	1,17					
Etenă	0,030								
Acetat de alil	0,028		e =	1,13					
Acetat de vinil	0,026	2,7		3					
Triclorfluoretenă	0,020								
Tricloretenă	0,0028		e =	2,03					

Macroradicali (Valoarea e) / Monomeri (Valoarea Q)		−0,02 Clorbutadienă	−0,09 2,5 Diclorstiren	−0,11 Clorură de alil	−0,20 Clorură de vinil	−0,22 Acrilat de etil	−0,35 Vinilpinonat	−0,36 Clorură de viniliden	−0,40 Metacrilat de metil
1		2	3	4	5	6	7	8	9
Cianură de vinilid	20,1	0,01	0,03		0,01			0,012	0,05
2-Clorbutadien	7,26	1,00							0,08
Izopren	3,33	3,6							
Butadien	2,39	3,4	0,2		0,035		0,02		0,25
Acid metacrilic	2,34							0,15	
2 Fluorbutadien	2,08								0,64
Diclorstiren	1,06		1,00						0,44
2-Vinilpiridină	1,30	5,2	0,9			0,2			0,40
p-Metilstiren	1,27								0,41
Acrilamidă	1,18							0,15	
Acid acrilic	1,15								
Metacrilonitril	1,12								0,67
p-Clorstiren	1,03								0,41
Dimetilitaconat	1,03				0,05				1,2
Stiren	1,00	8,1	1,8	0,03	0,05	0,20	0,01	0,14	0,46
Metilvinilpiridină	0,98								0,46
α-Metilstiren	0,98		3						0,50
Acroleină	0,85								10
Metacrilat de metil	0,74	6,1	2,3	0,05	0,1			0,24	1,00
Metacrilat de butil	0,72			0,06	0,05				
Dietilfumarat	0,61	6,7			0,12			12	

(continuarea tabelei 134)

10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
6,5												
30	1,00							0,25				0,17
37												0,6
				0,5							46	0,7
17	0,4	0,4		0,28	0,29			0,24			13	0,4
68					1,00							0,90
65												
90												
												3
90								1,00				1,08
									6			
55	1,7			1,1	0,73	20		1,07			29	1,00
7												0,6
16												0,66

(continuarea tabelei 134)

−0,60 Acrilat de metil	−0,65 Acid metacrilic	−0,68 Metilvinilcetonă	−0,73 Acroleină	−0,77 Acid acrilic	−0,81 Metacrilonitril	−1,06 *n*-Butilacrilat	−1,20 Nitril acrilic	−1,25 Dietilfumarat	−1,30 Acrilamidă	−1,134 Dimetilitaconat	−1,48 Trifluorcloretenă	−2,58 Viniliden cianură
10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
				0,26					5			1,00
							0,04	0,03				0,003
0,08							0,03					
					0,62	0,35	0,2	0,25				
	1,00											
							0,07					
0,2		0,5					0,24					0,009
0,2	0,6		4			2,5	0,11					
							0,05					
0,05			1,7	1,4			0,88		1,00			0,3
				1,00		1,1	0,35		1,4			
	1,6				1,00		0,32		1,4	0,28		
					0,73					0,15		
					1,3	0,40				1,00		
0,18	0,7	0,35		0,25	0,2	0,15	0,07	0,07		0,14	0,001	0,001
							0,16		0,6			
0,17												
	0,75				0,3		0,06					
					1,2		0,52		0,21			
7,7			1,00									
										0,3	0,005	0,03
					0,7		0,14					
1,5			0,2									
				0,29	0,51	0,3	0,31					
							10	1,00				
	0,75											

1		2	3	4	5	6	7	8	9
Metilvinilcetonă	0,69		2		0,10			0,55	
Nitril acrilic	0,60	6	0,08	0	0,05	0,7	0,14	0,4	1,2
Cloralilacetat					0,70				1,0
Acrilat de etil	0,52			0,5		1,00			
Acrilat de butil	0,50			0,1	0,07			0,84	
Acrilat de metil	0,46	11	4,3	0,05	0,01			1,0	0,3
N-Vinilcarbazol	0,41		8					0,02	0,2
Izopropilzocianat	0,23					0,8		0,85	3,1
Anhidridă maleică	0,23				0,30			9	4
Clorură de viniliden	0,22			0,26	0,2		0,03	1,00	2,5
Vinilizocianat	0,16							1,5	5,6
N-vinilpirolidonă	0,14				0,4				5
N-Vinilsuccinimidă	0,13					3,1		1,4	9,5
Norbornadien					0,74			1,4	10
Vinilbenzoat	0,061			0,9	0,7			7	
Dietilmaleat	0,099				0,8			40	20
Viniloxazolidinonă	0,057				0,8	2,3		1,35	8
Clorură de alil	0,056			1,00				3,8	48
Clorură de vinil					1,00		0,45	3	10
Vinilstearat	0,034				0,74			3,8	
Vinilpinonat	0,034				1,5		1,00	3,0	
Eter alilvinilic	0,032					3,2		3,2	
Etenă	0,030				3,6				17
Alilacetat	0,028				1,2			6,6	23
Acetat de vinil	0,026	50		0,7	1,7				20
Trifluorcloretenă	0,020				2,5			4	75
Tricloretenă	0,002							17	100

monomerii zonelor II, IV cu cei din I, III. Totuşi comparînd perechile I-III şi II-IV se constată că cea mai mare tendinţă de copolimerizare se va manifesta între monomerii din zone diferite. Astfel, un monomer din zona I va copolimeriza mult mai uşor cu un altul din zona III decît din

Tabela 135

Variaţia valorilor Q şi e a cîtorva monomeri în diferite sisteme de copolimerizare [143]

Monomerul (M_1)	Comonomerul	$Q(M_1)$	$e(M_1)$
Nitril acrilic	Clorură de vinil	0,37	1,3
	Stiren	0,44	1,2
	Acetat de vinil	0,67	1,0
Acetat de vinil	Clorură de vinil	0,10	−0,5
	Acrilat de metil	0,028	−0,3
	Metacrilat de metil	0,026	−0,4

(continuarea tabelei 134)

10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
		1,00				0,6	0,6					
0,7		1,8	1,6	1,1	2,7	0,9	1,00	0	1,4			
0,7				1,0								
							1,1					
	1,3	1,6	0	0,58		1,00	1,2			0,94		
1,00							1,3		1,3			
0,05												
0,7							0,24					45
2,8							6					
0,8	3	1,8				0,46	0,9	0,05	4,9		0,02	0,05
1,4							0,19					
0,3				1,3								
4,2							0,54					
							0,67					
							5					0,10
							12					
8,5						6	5					
5		8,3				4,4	3,6	0,47		5,0	0,01	0,6
							4					
							3,4					
3,3							0,7					
						12						
11								10				
5												
9	20	7,3	3,3	2	0,01		5	0,44			0,01	0,11
											1,00	
[33							67					

prima căci între asemenea perechi se vor exercita afinităţi bazate pe încărcări electrostatice inerente, rezultînd din valorile opuse ale lui e. În figura 133 zonele I-III şi II-IV sînt separate printr-o bandă verticală haşurată, situată la o valoare Q de aproximativ 0,3, iar axa Q delimitează zonele I-II şi III-IV.

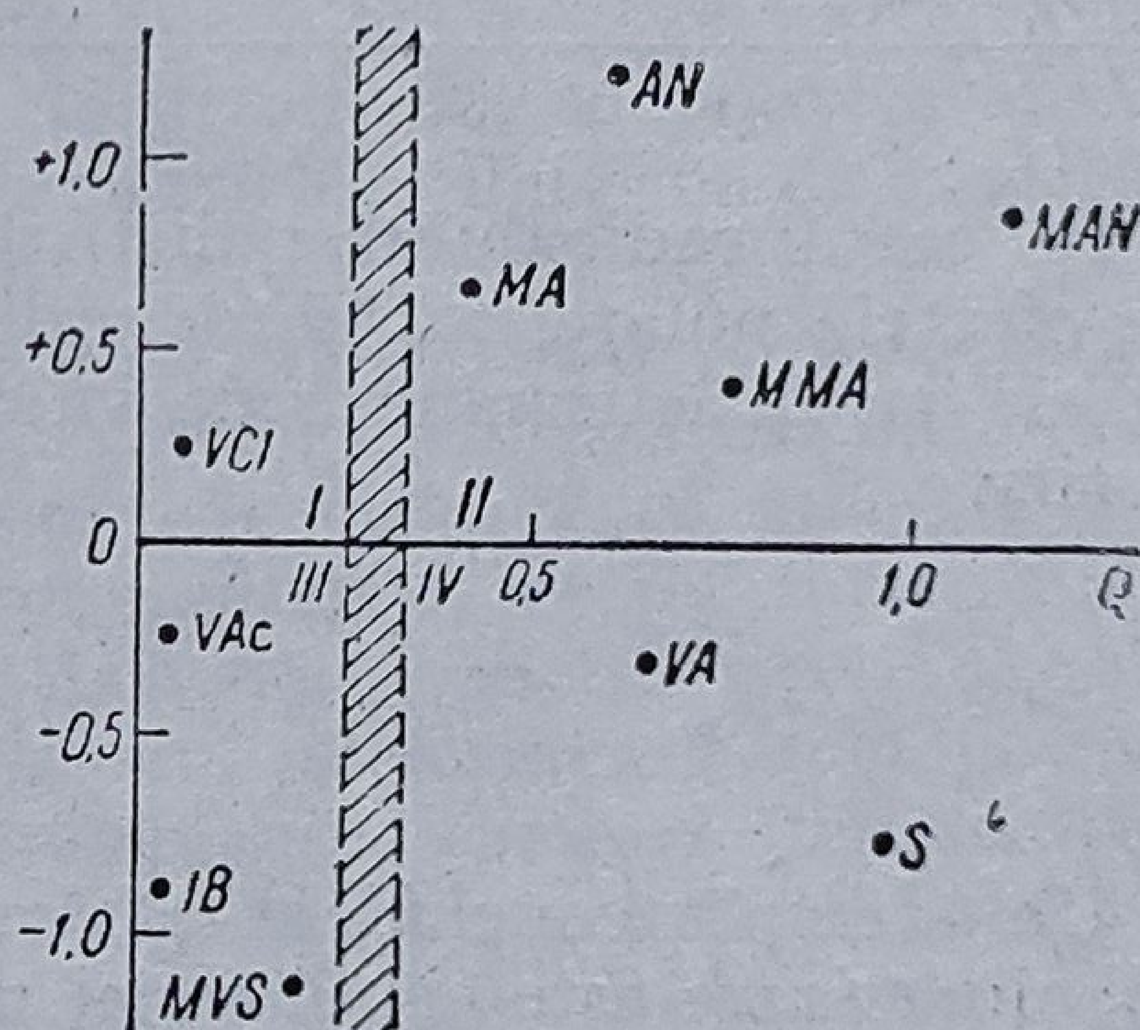


Fig. 133 Harta $Q-e$: MVS — metilvinilsulfură; IB-izobutilenă; VA-vinilacetilenă; VCl-clorură de vinil; AN-acrilonitril; MAN-metilacrilonitril; VAc-acetat de vinil; S-stiren; MMA-metacrilat de metil; MA-acrilat de metil [143]

Se cunosc încercări de a îmbunătăţi schema Q-e prin atribuirea de valori diferite pentru monomer şi radical, celor doi parametri. Totuşi erorile experimentale înregistrate la determinarea lui r, reduc orice avantaj al unei asemenea intervenţii [758].

S-a efectuat de asemenea o adaptare a acestei scheme care implică folo-

sirea celor doi parametri independent de temperatură. Schema *Q-e* a fost aplicată cu succes la reacţiile de transfer de lanţ [759].

Ulterior, s-au întreprins eforturi spre a conferi acestei scheme baze teoretice mai bine fundamentate utilizînd calculele orbitalilor moleculari. Valorile *P* şi *Q* s-au legat de energiile de localizare [760—763], iar produsul e_1e_2 de energia de stabilizare a stării de tranziţie [760, 761].

S-a arătat de asemenea [764] că ecuaţia Alfrey-Price poate fi derivată în baza teoriei orbitalilor moleculari, iar relaţiile obţinute utilizate în interpretarea şi discuţia schemei *Q-e*.

Importanţa reactivităţilor relative rezultînd din schema *Q-e* reiese din tabela 136 cuprinzînd capacitatea de reacţie a cinci monomeri faţă de doi radicali diferiţi, consideraţi standard— cel provenind din poli(acetatul de vinil) nestabilizat prin conjugare şi cel al polistirenului stabilizat prin rezonanţă. În consecinţă, reacţiile de adiţie specifice primului nu sînt afectate de efecte polare exprimate prin *e*, ordinea reactivităţii fiind determinată în întregime de efectele de rezonanţă şi crescînd proporţional cu valorile *Q*.

Tabela 136

Reactivităţile relative ale cîtorva macroradicali cu monomeri avînd diferite caracteristici polare [143]

Monomerul *Q*(*e*)	Radicalul	
	PSt·	PVAĊ
Stiren (1,0—0,80)	55	100
Metacrilat de metil (0,74, 0,40)	110	67
Nitril acrilic (0,60, 1,20)	138	17
Clorură de vinil (0,044, 0,20)	3	3
Acetat de vinil (0,026—0,22)	1	1

În cazul radicalului polistiril, reactivitatea este puternic influenţată de efectele polare, astfel că ordinea de reacţie cu cei cinci monomeri din tabelă va fi determinată de valorile *e*, crescînd cu creşterea valorilor sale pozitive.

2.6.2.3. Influenţa factorilor sterici

Un exemplu concludent ce dovedeşte importanţa *factorilor sterici* pentru copolimerizare este cel al seriei monomerilor olefinici conţinînd clorul fixat în 6 poziţii diferite (tabela 137).

Reactivităţile relative ale acestor monomeri faţă de diferiţi radicali se prezintă în raport cu clorura de vinil luată etalon. Se constată că introducerea unui al doilea atom de clor în poziţia α a clorurii de vinil creşte puternic reactivitatea acestui monomer, comparativ cu cea a clorurii

Tabela 137

Temperatura de plafon a copolimerizării alchenelor cu SO_2 [143]

n-Alchene	T_p*) °C	Alchene ramificate	T_p °C	Alchene interne	T_p °C
Etilenă	135	*i*-Butilenă	4,5	*Trans*butilenă-2	33
Propilenă	90	2-metil-pentilenă-1	—34	*Cis*butilenă-2	36
Butilenă-1	64	3-metil-butilenă-1	36	Pentilenă-2	8
Pentilenă-1	63	4,4 dimetil-	—	Ciclopentilenă	102,5
Hexilenă-1	60	Pentilenă-1	14	Ciclohexilenă	24
Hexadecilenă-1	69				

* T_p — Temperatura de plafon

de vinil, atribuită stabilizării prin rezonanță datorită prezenței atomului de clor. De asemenea sînt importante în acest caz și efectele polare demonstrate prin reactivitatea crescută a clorurii de viniliden față de un radical bogat în electroni ca cel aparținînd stirenului sau acetatului de vinil, comparativ cu cea raportată la un monomer sărac în electroni, cum ar fi nitrilul acrilic. Spre deosebire de această comportare atomul de clor prezent în poziția β a clorurii de vinil ca în dicloretilenă simetrică imprimă o importantă scădere a reactivității acestui monomer. Reacția de adiție se produce în acest caz la un atom de carbon *ecranat steric* de un atom de clor. Pe aceeași bază se explică diferența în reactivitate a monomerilor *cis* și *trans*. De cele mai multe ori, monomerul cu structură *trans*, deși mai stabil termodinamic, este mai reactiv în procesele de adiție, comparativ cu cel *cis* acesta din urmă nefiind capabil să ia o conformație planară favorabilă stabilizării radicalului format în starea de tranziție.

Efectul steric negativ produs de un substituient voluminos, prezent la un anumit atom de carbon, care în etapa de creștere generează o nouă legătură covalentă, se evidențiază și prin compararea reactivității triclor — și tetracloretilenei în raport cu clorura de viniliden. Pe de altă parte, avantajul reactivității unui monomer în care clorul nu este angajat în efectul împiedecării sterice, rezultă prin compararea tricloretilenei cu dicloretilena simetrică (tabela 136).

Fenomenul influenței temperaturii de plafon sau limită, considerat în genere ca o manifestare a efectelor sterice se ia de asemenea în considerare la caracterizarea reacțiilor de copolimerizare. Se observă că monomeri ce posedă temperatură de plafon coborîtă la homopolimerizare, pot fi totuși bine copolimerizați peste această temperatură. Astfel α — metilstirenul și anhidrida maleică vor copolimeriza ușor deși primul nu formează homopolimer cu masă moleculară mare mai sus de temperatura camerei (temperatura de plafon = 61 °C). Cel de al doilea de asemenea nu generează compuși macromoleculari din cauza efectelor sterice deja amintite. Un caz interesant, intens studiat, în care fenomenul temperaturii de plafon și efectele sterice sînt predominante este cel al copolimerizării alchenelor cu bioxidul de sulf. Aceste componente formează copolimeri azeotropi prin reacții inițiate radicalic, ai căror mase moleculare sînt în principal determinate de structura și temperatura de plafon ce caracterizează alchena [765, 766].

Temperatura de plafon depinde, așa cum rezultă din tabela 137 de numărul și mărimea substituienților fixați direct de dubla legătură. Monomerii ce conțin doi substituienți voluminoși la unul dintre atomii de carbon dublu legați nu copolimerizează cu bioxidul de sulf la temperaturi mai mici de $-80\,°C$. Printre aceștia se numără : 2—etilbutilena—1, 2—etilhexilena-1 și 2—metilbutilena-2. În contrast, olefinele disubstituite simetric copolimerizează cu ușurință (tabela 137).

Efectul steric produs de 2 substituienți voluminoși, prezenți în alchenele 1,1 disubstituite, este de asemenea relevat de căldura de polimerizare. Astfel la copolimerizarea nitrilului acrilic cu metacrilatul de metil, cantități mici din cel de al doilea monomer reduc sensibil căldura de reacție sub cea a homopolimerizării nitrilului acrilic [767].

2.7. POLIMERIZAREA DIENELOR NECONJUGATE (CICLOPOLIMERIZAREA)

Timp îndelungat s-a considerat că prin polimerizarea diolefinelor neconjugate rezultă exclusiv polimeri insolubili, reticulați, așa cum formulaseră încă în anul 1935 H. Staudinger și W. Heuer [767]. Totuși, în 1951 G. M. Butler și F. L. Ingley [768] au stabilit că sărurile cuaternare de amoniu ale dialilului, polimerizează în soluție apoasă, conducînd la polimeri solubili, ce nu prezintă *gel*. Ulterior s-a dovedit că aceste substanțe se caracterizează printr-un grad redus de nesaturare sau sînt complet saturate. Pentru a explica formarea polimerilor solubili, *liberi de gel*, G. M. Butler și R. J. Angelo [769] au preconizat pentru sistemul amintit o nouă reacție de propagare în care ambele duble legături diolefinice să se consume:

$$A\cdot + \underset{\underset{R\diagup\overset{+}{M}\diagdown R}{CH_2\diagdown\quad\diagup CH_2}}{CH_2{=}CH\overset{CH_2}{\quad}\diagdown CH} \rightarrow A{-}CH_2{-}\dot{C}H\overset{CH_2}{\quad}\diagdown CH \rightarrow A{-}CH_2{-}CH\diagup\overset{CH_2}{\quad}\diagdown\dot{C}H \xrightarrow{\text{monomer}}$$

(în fiecare etapă: CH_2 — $\overset{+}{M}(R)(R)$ — CH_2 legate de cele două grupe CH)

$$\left[-CH_2{-}CH\diagup\overset{CH_2}{\quad}\diagdown CH{-}CH_2{-}CH\diagup\overset{CH_2}{\quad}\diagdown CH{-}CH_2{-}CH\diagup\overset{CH_2}{\quad}\diagdown CH{-}\right]_n \quad [2-751]$$

(fiecare inel închis prin $CH_2\diagdown\overset{+}{M}(R)(R)\diagup CH_2$)

În esență acest tip de polimerizare reprezintă o reacție intra-intermoleculară, observată în special la anumite diene 1,5 și 1,6, prin care se formează un compus macromolecular conținînd unități structurale ciclice. Termenul de *ciclopolimerizare*, deși în oarecare măsură ambiguu s-a introdus în chimia polimerilor pentru a descrie un atare proces [771]. El s-a extins ulterior și pentru polimerizări de alte tipuri, implicînd formarea structurilor ciclice [772].

În schema [2—751], prima etapă are un caracter intermolecular iar cea de a doua reprezintă o reacţie intramoleculară de ciclizare, decurgînd între un radical şi dubla legătură existentă în aceeaşi unitate structurală. În consecinţă apare un nou radical cu caracter ciclic, capabil de creştere ulterioară. G. M. Butler şi R. J. Angelo au denumit acest mod de dezvoltare a reacţiei prin termenul de *creştere alternativ inter-intramoleculară*. În ultimul timp însă termenul de ciclopolimerizare a găsit o utilizare mai largă. Iniţial, el se limita la polimerizarea diolefinelor neconjugate, caracterizate prin duble legături terminale, iar ulterior s-a extins şi la alte tipuri de monomeri, conţinînd funcţiuni reactive capabile de ciclizare (dialdehide, diizocianaţi, diepoxizi şi monomeri cu legături triple neconjugate). Astfel în această categorie de reacţii poate fi inclusă polimerizarea monomerilor ciclici de tipul norbornadienelor, 1,4 dimetilciclohexanului, etc. care implică o *reacţie transanulară* ca parte componentă a creşterii. Recent se cercetează din ce în ce mai intens copolimerizarea, punîndu-se bazele ciclocopolimerizării.

De la descoperirea ciclopolimerizării şi pînă în prezent s-au acumulat numeroase date experimentale, dar multe aspecte ale procesului nu sînt încă clare. Din acest motiv în paragraful de faţă se va dezvolta în principal ciclopolimerizarea radicalică a diolefinelor neconjugate şi se vor aminti doar celelalte posibilităţi semnalate în literatură [772]. De altfel, în cadrul ciclopolimerizării radicalice s-au efectuat studii cinetice în măsură să verifice mecanismele propuse.

Între concluzia lui H. Staudinger [767] că diolefinele polimerizează exclusiv în sensul reticulării şi descoperirea lui G. M. Butler toate eforturile experimentale s-au concentrat asupra descrierii cantitative a reticulării. Astfel, P. J. Flory [772-775], W. H. Stockmayer [776, 777], C. Walling [778] au cuprins cantitativ reacţiile de polimerizare, copolimerizare şi vulcanizare, subliniind că într-un *sistem monodispers* gelifierea apare atunci cînd există cel puţin o grupă capabilă de reticulare la fiecare *moleculă start*, iar într-unul *polidispers* ea apare atunci cînd greutăţii moleculei primare îi revine cel puţin o *unitate reticulantă*. Prin unitate reticulantă autorii înţeleg o moleculă de diolefină neconjugată, dublu reacţionată.

Calculele cinetice reprezentînd relaţii între concentraţia monomerilor şi parametri specifici reticulării au pornit de la presupunerea că cele două legături ale monomerilor divinilici sînt de egală reactivitate şi în consecinţă întregul proces trebuie să fie descris statistic pe baza gradului de conversie al dublelor legături şi lungimea lanţului primar.

La un moment dat C. Walling [778] a constatat în lucrările sale o neconcordanţă între valoarea conversiei obţinute experimental şi cea dedusă, trebuind să admită că masa moleculară, medie gravimetrică este de fapt mai mică decît cea aşteptată. În efortul de a se reconcilia teoria şi experimentul s-au analizat critic presupunerile făcute la tratarea statistică a cineticii, precum şi cele referitoare la natura fizică şi chimică a sistemului. Cu această ocazie importanţa reacţiilor de ciclizare a fost reconsiderată.

Un dezacord similar între valoarea punctului de gel obţinută experimental şi cea teoretică s-a înregistrat şi în domeniul policondensării, ceea ce a eliminat îndoiala asupra datelor experimentale, punînd sub semn de întrebare concepţia teoretică.

Într-o manieră elegantă W. H. Stockmayer şi L. L. Weil [779] au găsit motivul discordanţei ce se manifestă la numeroase sisteme de policondensare şi anume formarea structurilor ciclice. Aceşti autori au efectuat o serie de policondensări stoiechiometrice ale acidului adipic cu pentaeritrită, la diferite concentraţii, stabilind variaţia punctului de gel, cu concentraţia monomerului. Rezultatele s-au reprezentat în funcţie de reciproca concentraţiei, s-au extrapolat grafic la o concentraţie infinită, determinîndu-se astfel, punctul de gel prezis teoretic (0,578$\pm$0,005 găsit, 0,577 teoretic).

Această lucrare a demonstrat de fapt că motivul discordanţei dintre teorie şi experiment a fost omiterea procesului ciclizării în calculele teoretice.

În domeniul polimerizării T. Holt şi W. Simpson [780—782] au observat primii că pot fi obţinuţi polimeri complet solubili din monomeri dialilici; această remarcă precede lucrarea lui G. M. Butler. Aceşti autori, deşi au obţinut o serie de informaţii în sprijinul ciclizării n-au făcut din acestea un scop în sine al cercetărilor lor. Ei au arătat totuşi că monomerii de tipul esterilor dialilici (tabelele 138—140) evoluează în sensul formării ciclurilor mici după schema [2—752].

R. N. Haward [783] a calculat proporţia grupelor ciclizate la un proces de polimerizare liniară folosind un model matematic ce ia în considerare distanţa dintre grupele reactive. Numeroase lucrări — pînă la cele

Tabela 138

Polimerizarea esterilor dialilici la 80° [781]

Monomerul	Conversia (estimată) %	Numărul de legături duble reacţionate pe lanţ*	Nesaturarea** polimerului %	Mărimea ciclului
Dialilcarbonat	20	20,4	74,2	8
	10		78,6	
Dialiloxalat	16,5	20,0	78,8	9
	20,0	20,0	79,6	
Dialilmalonat	21,0	20,0	79,4	10
Dialilsuberat	23,0	20,4	73,0	11
	23,0		74,4	
Dialilglutarat	23,0		79,2	12
Dialiladipat	23,0	19,3	78,4	13
Dialilazelat	23,0		82,6	16
Dialilsebacat	21,0	19,6	80,6	17
Dialil *o*-difenilat	23,0	15,3	58,0	
Dialilftalat	22,2	19,8	59,0	
	23,5	21,5	51,0	
Dialilizoftalat	23,3	20,0	84,4	
Dialiltereftalat	23,6		98,0	
	23,6		82,0	
di-β-metalil-*o*-ftalat	22,5		59,4	
di-β-metalil-carbonat	23,0		72,6	

* Duble legături; ** Grupe nesaturate exprimate ca procente de unităţi reactive în polimer

Tabela 139

Polimerizarea dialil-o-ftalatului [781]

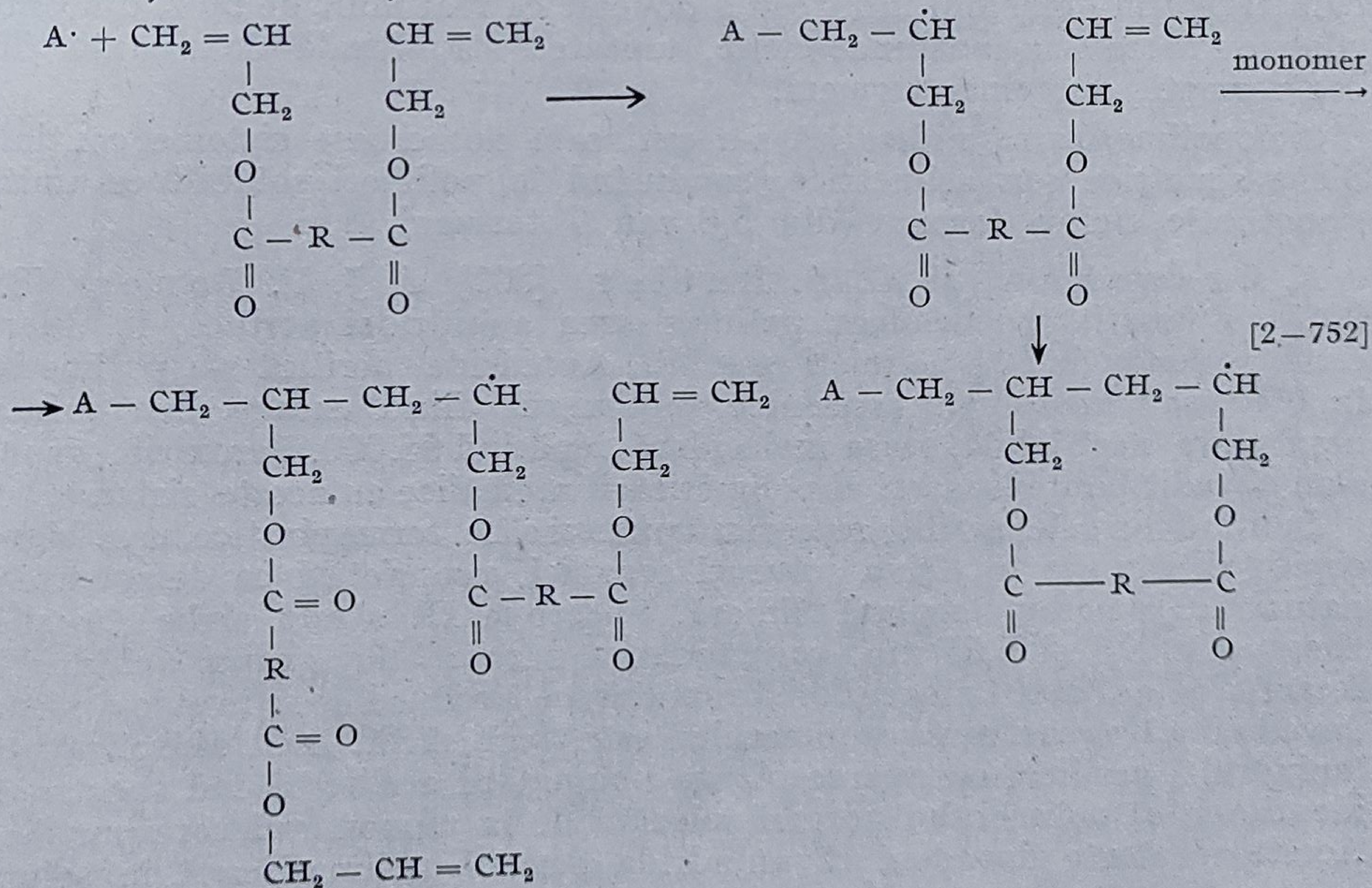
Temperatura °C	Concentrația monomerului mol/1 la 80°C	Peroxid de benzoil % față de monomer	Nesaturarea polimerului %
60	4,34 (bloc)	2	53,4
80	4,34 (bloc)	2	52,0
100	4,34 (bloc)	1	50,8
80	4,34	1	52,0
80	3,20	2	50,6
80	2,11	4	42,8
80	1,25	4	32,0

Tabela 140

Dependența nesaturării de conversie la ciclopolimerizarea poli(dialil *o*-ftalatului) [781]

60°C		80°C			
2% peroxid de benzoil		1% peroxid de benzoil		2% peroxid de benzoil	
% conversie	% nesaturare	% conversie	% nesaturare	% conversie	% nesaturare
3,15	57,6	6,7	56,0	4,5	58,6
8,75	52,4	15,6	53,2	11,1	56,6
16,75	53,0	22,2	52,0	19,9	55,6
23,3	53,4			21,5	51,6

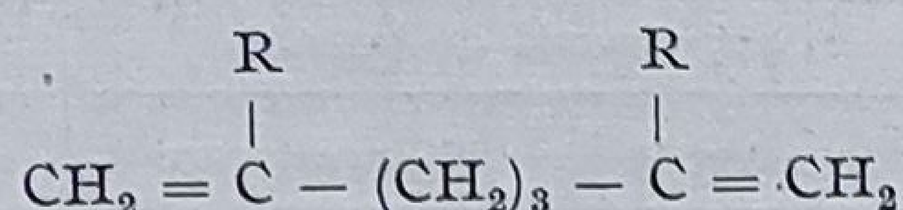
realizate de M. B u t l e r și c o l a b. au arătat posibilitatea ciclizării pe calea reacțiilor inter- și intramoleculare ce ar însoți reticularea [784]:



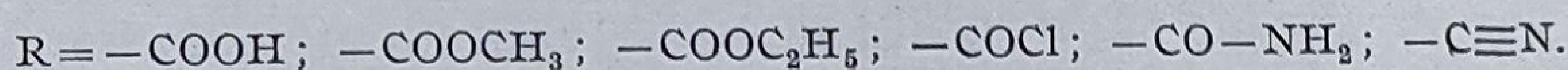
După anul 1949 G. B. Butler şi colab. [795—797] au polimerizat diferite săruri de amoniu cuaternare multifuncţionale (bromură de trialil benzil amoniu, bromură de tetraalilamoniu, bromură de trialilbutil, etc.) obţinînd polimeri reticulaţi. În 1951 G. M. Butler şi F. L. Ingley au observat pentru prima dată că polimerizarea monomerilor conţinînd două grupe alil conduce la compuşi macromoleculari solubili în apă, nereticulaţi.

2.7.1. Ciclopolimerizarea radicalică

C. S. Marvel şi R. D. Vest [799] au extins reacţia lui Butler la polimerizarea radicalică a acidului 2,6 dimetilenpimelic şi a esterilor săi metilici şi etilici, cu iniţiatori radicalici. În genere ei au folosit monomeri cu structura [800]:



în care



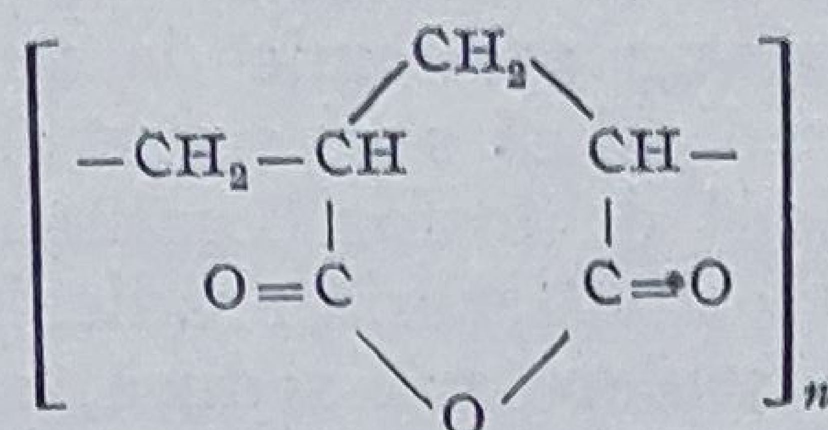
α,α'—dimetilenadipatul a manifestat tendinţa de a forma uşor cicluri de cinci termeni prin reacţii de polimerizare iniţiate radicalic. Deşi asemenea cicluri se sintetizează mai greu decît cele formate din 6 termeni, analiza cantitativă în domeniul infraroşu a dovedit că mai mult de 90% din unităţile monomere s-au încatenat ciclic, unitatea structurală dominantă fiind cea formată din cinci termeni.

Ciclopolimerizarea radicalică s-a extins la numeroase sisteme conţinînd diene simetrice sau asimetrice, conducînd la polimeri solubili cu unităţi structurale ciclice formate din 5,6 sau 7 termeni.

A. Crawshaw şi G. B. Butler [801] şi J. F. Jones [802, 803] au descris independent polimerizarea anhidridei acrilice, în diferite condiţii conducînd la polimeri solubili. Anhidrida acrilică s-a polimerizat în bloc, sau în soluţii benzenice, polimerul fiind caracterizat printr-o nesaturare neglijabilă, masa moleculară depăşind 95.000. Peroxizii organici s-au dovedit buni iniţiatori ai polimerizării radicalice cu aceste sisteme.

Poli(anhidridele) acrilice reprezintă pulberi albe, termoplastice, uşor higroscopice şi solubile în cîtiva solvenţi organici, proprietăţi ce demonstrează natura lor macromoleculară liniară. Spectrele IR atestă slabe benzi de absorţie la 5,5 şi 5,65 mμ, caracteristice carbonilului grupei anhidridice. Reacţia de adiţie a halogenilor (bromului) se produce doar în mică măsură dovedind că nesaturarea polimerului este neglijabilă. Prin hidroliza poli(anhidridei acrilice) cu apă se obţine poli(acidul acrilic) avînd spectru IR identic cu al polimerului normal, plecînd de la monomerul corespunzător. Aceste rezultate dovedesc că anhidrida acrilică polimerizează în soluţie,

exclusiv prin alternare intermolecular — intramoleculară, compusul rezultat avînd structura:



Asemănător polimerizează pe cale radicalică anhidrida şi acidul metacrilic. Cinetica ciclopolimerizării acestor monomeri a fost descrisă de căre W. E. Gibbs şi J. T. Murray care au găsit pentru viteza reacţiei de creştere o relaţie de forma:

$$v_2 = k[M]^{3/2}[A]^{1/2}$$

şi o energie de activare de 23 şi 24,8 Kcal/mol pentru anhidrida şi respectiv acidul metacrilic. La concentraţii ale monomerilor sub 20% în greutate, vîscozitatea intrinsecă a polimerilor este independentă de gradul de transformare. Peste 35% rezultă geluri tridimensionale chiar la concentraţii relativ mici.

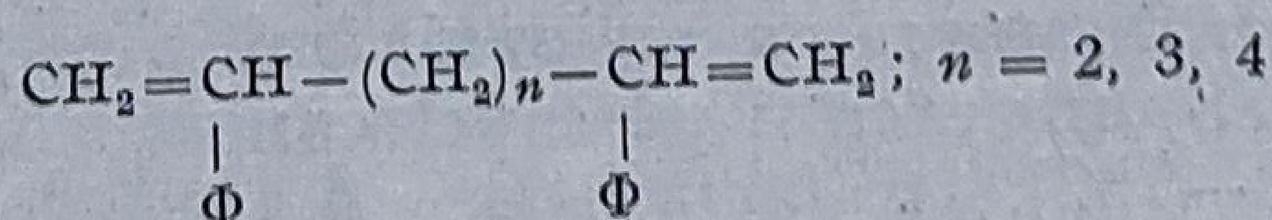
Cercetarea polimerizării α,ω dienelor indică capacitatea lor de a forma cicluri conţinînd 7—21 atomi de carbon (tabela 141) [805]. Tendinţa de

Tabela 141

Polimerizarea α,ω-dienelor de tip:
$CH_2=CH-(CH_2)-CH=CH_2$ [804]

Numărul de atomi în ciclu	Numărul mediu al fracţiunilor ciclizate (fc) în polimerul solubil (concentraţie monomer 0,20 mol/1)
5	0,93
6	0,93
7	0,25
8	0,09
9	0,06
10	0,10
11	0,11
12	0,11
14	0,15
15	0,15
17	0,04
21	0,08

ciclopolimerizare a monomerilor utilizaţi depinde de mărimea ciclului format şi anume: 6> 5≅7[806,807]. Monomerii utilizaţi se caracterizează prin formula generală:



şi s-au polimerizat în prezenţa catalizatorilor radicalici, cationici şi anionici şi de tip Ziegler-Natta, conducînd la compuşi macromoleculari, solubili, caracterizaţi printr-un grad mic de nesaturare.

Prin ciclopolimerizare radicalică s-au putut sintetiza polimeri conţinînd ca unităţi structurale oxidul de fosfor. Dialilfenilfosfinoxidul şi dimetalilfenilfosfinoxidul sub acţiunea iniţiatorilor radicalici se transformă în compuşi macromoleculari cu masă moleculară redusă, solubili în etanol, dimetilformamidă şi acid acrilic [808].

Polimeri cu mase moleculare mai mari se obţin prin ciclopolimerizarea sărurilor de dialil şi dimetalil fosfoniu [809].

Ciclopolimeri solubili au fost de asemenea sintetizaţi de către S. G. Matsoian şi colab. [810—823] prin polimerizarea radicalică a diferiţilor acetali divinilaromatici, alifatici, cetali alifatici sau viniletinilcarbinoli. Polimerii conţin în genere ca unitate structurală, cicluri de natura dioxanului, care au fost evidenţiate cu ajutorul spectroscopiei IR. Unii acetali alifatici şi aromatici s-au polimerizat şi prin mecanisme cationice.

Ciclopolimerizarea dienelor 1,4 reprezintă un caz special întrucît reacţia radicalului sau ionului monomer către un ciclu de patru termeni este steric împiedecată. Ionul sau radicalul dimer pot totuşi cicliza mai uşor, în schimb determină o reacţie secundară, finalizată prin formarea unei structuri biciclice. Schema de reacţie este în acest caz:

$$\text{—X—}\;\xrightarrow{I\cdot}\;-CH_2\text{—X—}\;\xrightarrow{[M]}\;-CH_2\text{—X—}\ldots\text{X—}\;\rightarrow$$

$$\rightarrow -CH_2-\langle\text{X}\rangle\cdot\ \ldots\text{X—}\;\xrightarrow{[M]}\;\left[-CH_2-\langle\text{X}\rangle-\ \ldots\text{X—}\right]_n$$

(I)

(O unitate $X = C{=}CH_2$ revine la două unităţi monomere)

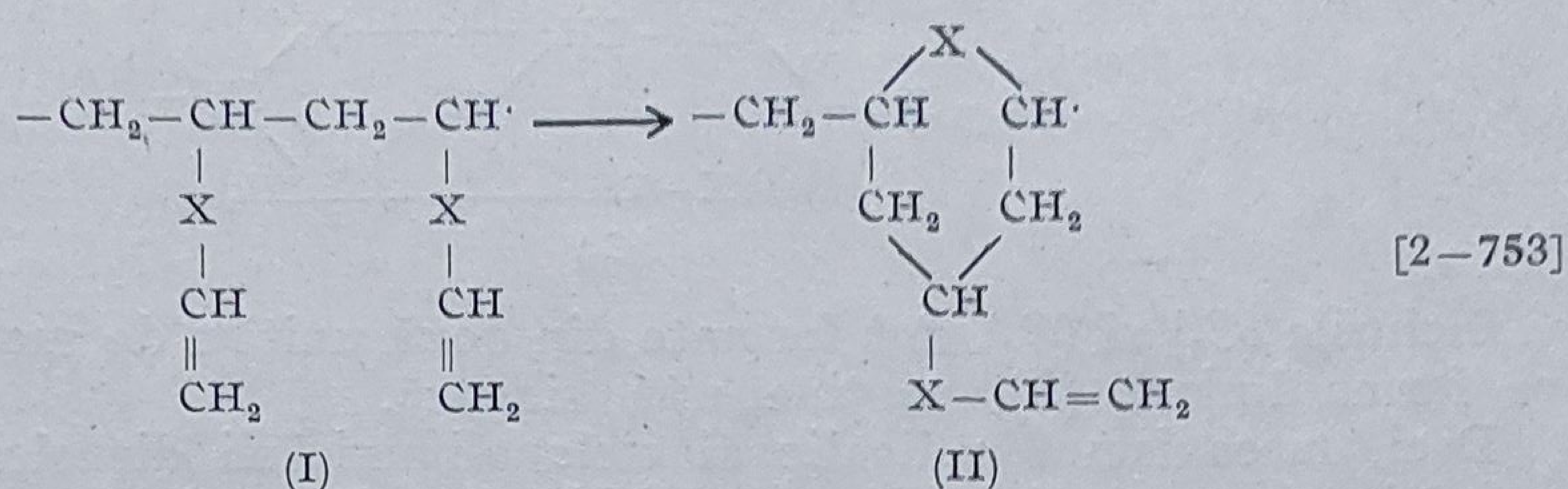
Ciclizare secundară

$$-CH_2-\langle\text{X}\rangle\cdot\;\xrightarrow{[M]}\;\left[-CH_2-\langle\text{X}\ \ \text{X}\rangle-\right]_n$$

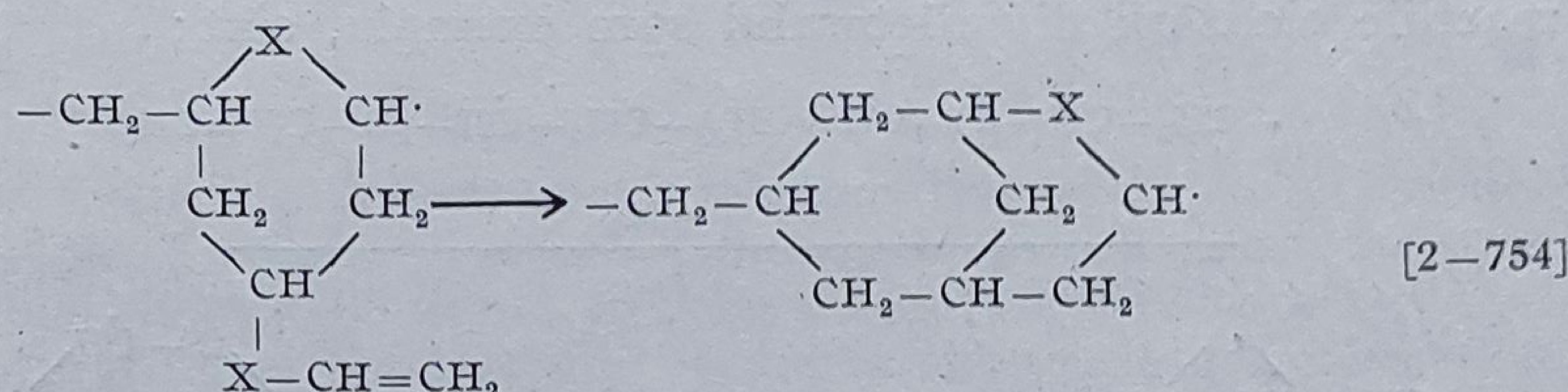
Deşi ar fi fost de aşteptat sinteza ciclurilor de şase termeni, substituienţii voluminoşi prezenţi în poziţiile 1,5 ale monomerului, au determinat, prin închiderea poziţiilor 4 ale dimerului formarea unui ciclu de 5 termeni.

S. G. Matsoian şi M. G. Avetian [824] au discutat ciclizarea cîtorva monomeri substituiţi de tip 1,4 — dien-3, condusă cu iniţiatori radicalici, în soluţie. Nesaturarea reziduală mică ($\simeq$25%) după părerea lui G. E. Ham [153] ar putea fi pusă pe seama ciclizării secundare definite în schema [2—752].

Cercetări mai recente exclud posibilitatea formării ciclurilor de patru termeni, dar le admit totuşi pe cele de şase, care ar apare prin reacţii de forma [825]:

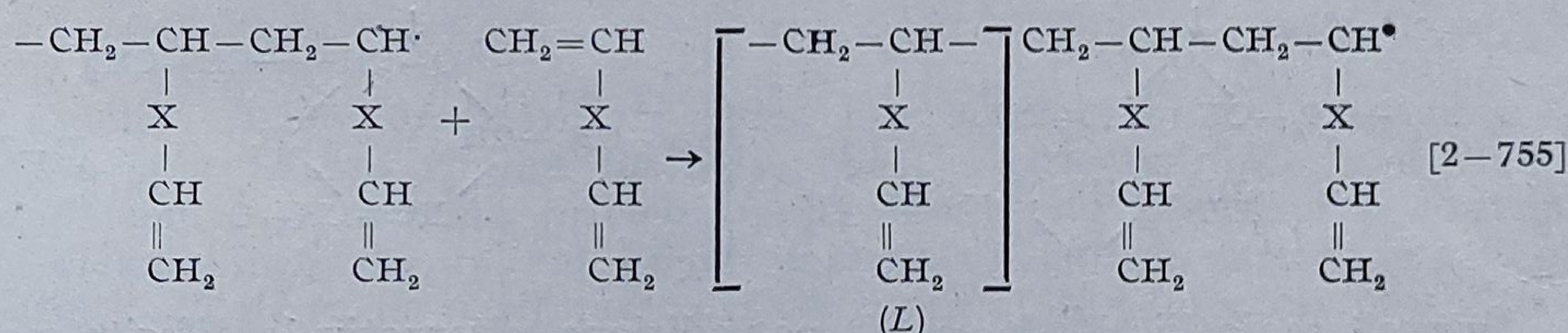


[2—753]



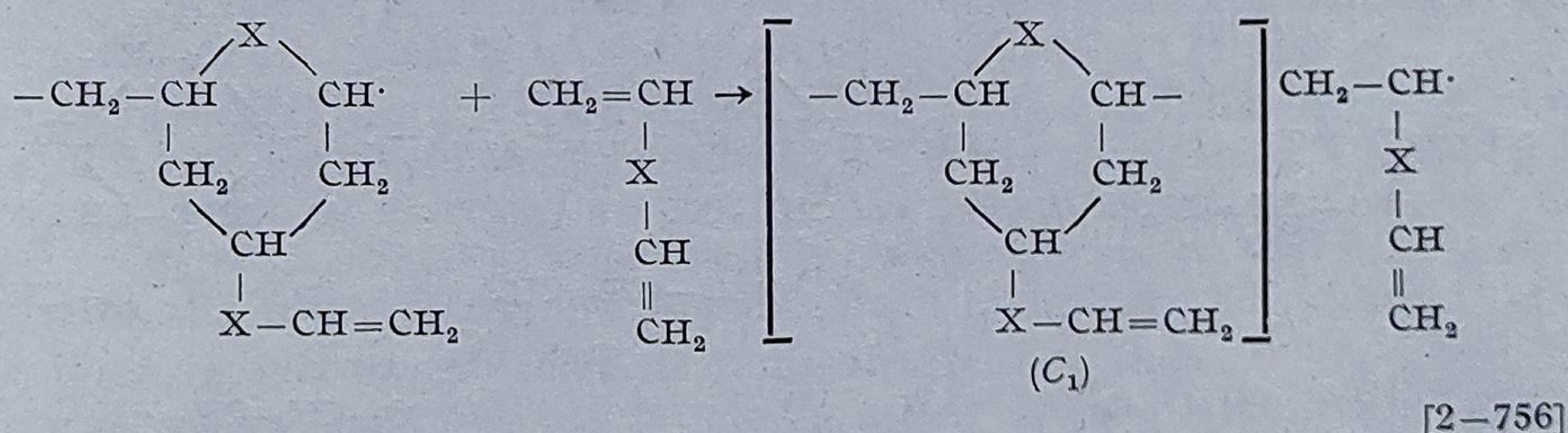
[2—754]

Atît radicalul (I) cît şi (II) pot reacţiona alternativ cu una din legăturile duble ale monomerului.



[2—755]

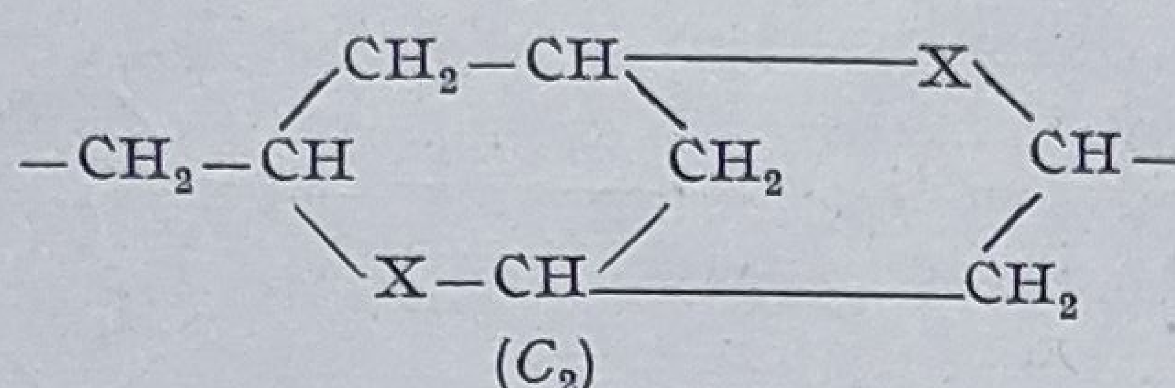
sau



[2—756]

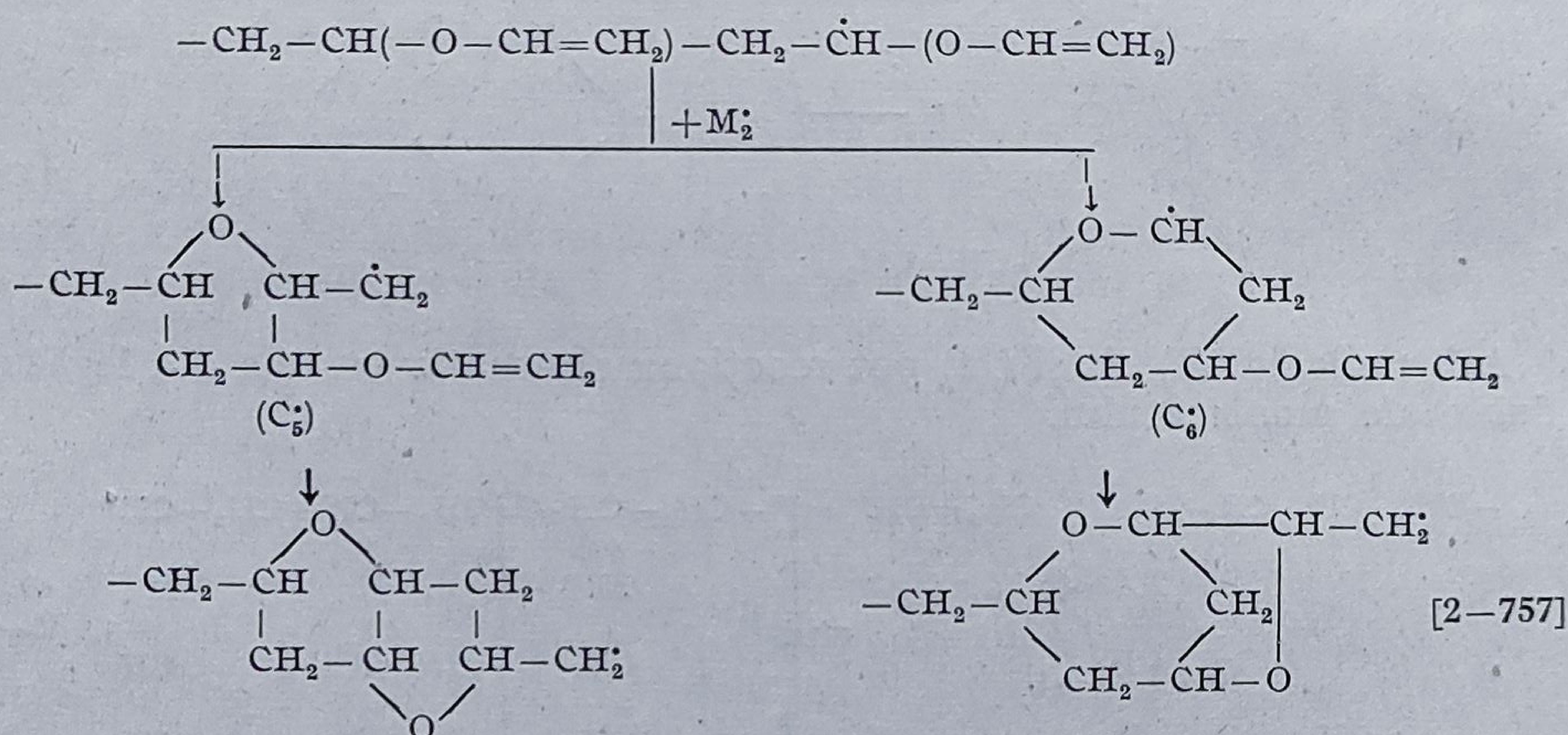
Se vede că penultima reacţie furnizează un macroradical ce conţine o unitate structurală liniară, caracterizat prin nesaturare reziduală. Ultima reacţie conduce la un radical format dintr-o unitate structurală ciclică (C_1) şi alta conţinînd o dublă legătură laterală.

Prin interacţiunea radicalului monomer cu molecula monomerului se pot introduce pe lanţul macromolecular unităţi structurale biciclice (C_2) regenerîndu-se astfel radicalul iniţial:

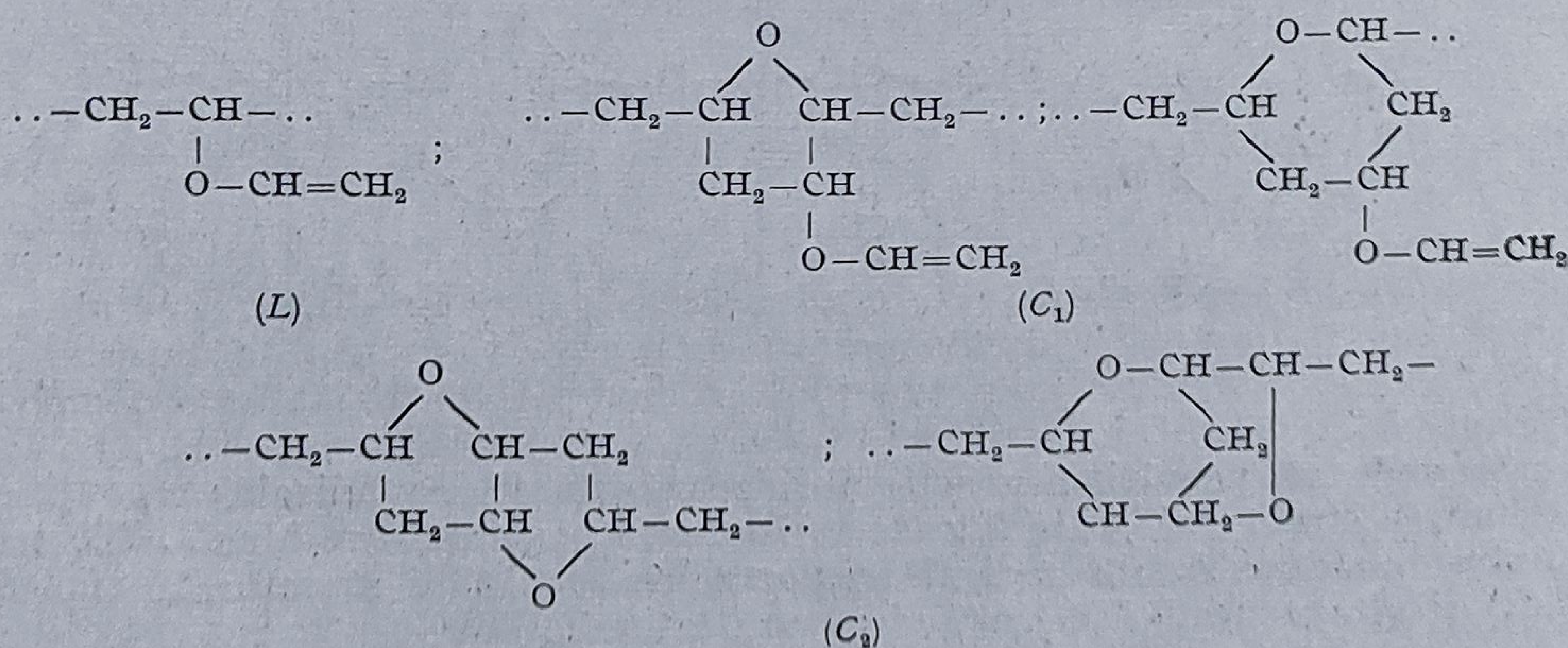


Ciclurile (C_1) şi (C_2) sînt formate din două unităţi de monomer, în timp ce forma liniară (L), conţine una singură.

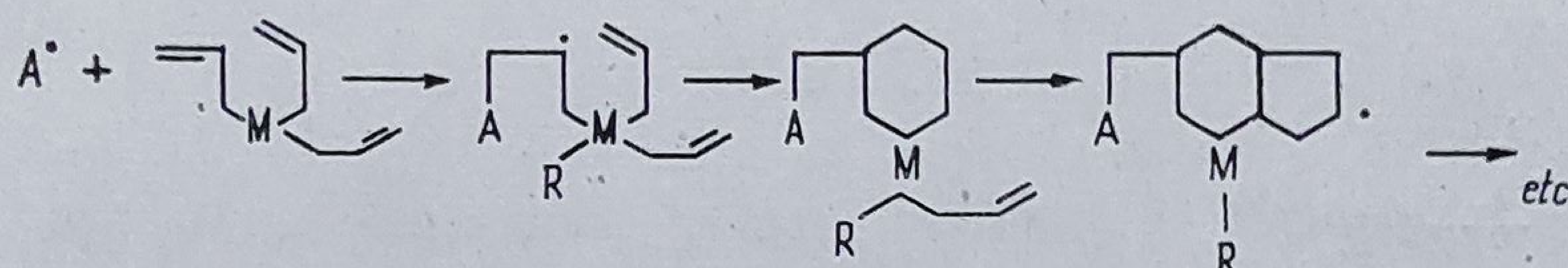
Deci, mecanismul radicalic al ciclopolimerizării dienelor 1,4 angajează unităţi structurale liniare, mono- şi biciclice. După C. Aso şi S. Ushio reacţiile ciclizării divinileterului spre exemplu, sînt:



Întrucît radicalii $M_2^{\cdot}$, $C_5^{\cdot}$ sau $C_6^{\cdot}$ pot adiţiona alternativ la diferite molecule de monomer este de aşteptat ca unităţi structurale liniare, monociclice sau biciclice, să posede structura [826, 827]:



Formarea unităţilor structurale biciclice şi triciclice în lanţul macromolecular a fost remarcată la polimerizarea monomerilor trialilici şi tetralilici. Astfel, conducînd polimerizarea radicalică a bromurii de trialilamoniu şi tetraalilamoniu se obţin compuşi macromoleculari solubili, nereticulaţi, puternic saturaţi. Gradele mici de nesaturare ca şi absenţa reticulării pronunţate dovedesc apariţia reacţiilor de creştere intramoleculară producînd unităţi structurale biciclice şi triciclice [828]:



Asemănător prin polimerizarea monomerilor de tip trivinileter $(CH_2{=}CH{-}O)_3X$ (X=CH,PO) rezultă polimeri solubili cu o nesaturare reziduală neglijabilă de $\simeq$ 0,05 duble legături pe unitate structurală. Valorile mari ale nesaturării s-au explicat prin formarea structurilor biciclice [829].

2.7.1.1. Cinetica ciclocopolimerizării radicalice

Cinetica ciclopolimerizării radicalice este similară în multe privinţe cu cea a polimerizării vinilice obişnuite [830]. Particularităţile ce o disting fundamental de aceasta privesc reacţia de creştere neobişnuită. Procesul de ciclopolimerizare a unui singur monomer, implică participarea a cel puţin două tipuri de macroradicali: cel rezultînd din interacţiunea iniţială a monomerului cu un radical iniţiator oarecare şi primul radical ciclic format. În consecinţă expresiile vitezei de polimerizare în acest caz sînt mai complicate decît la polimerizarea vinilică. Ele ar putea prezenta analogii cu viteza de copolimerizare vinilică în sistem binar [153].

De asemenea, din cauza lipsei informaţiilor asupra modului de întrerupere a lanţului s-au emis mai multe posibilităţi pentru această etapă a reacţiei. Un număr mare de cercetări au fost rezervate monomerilor alilici care de obicei se întrerup printr-un mecanism de *transfer distructiv* [831]. În genere se admite atît întreruperea prin monoradicali cît şi prin biradicali.

Pe lîngă descrierea vitezelor de polimerizare, un obiectiv important în tratarea cinetică a acestui tip de reacţie a fost acela al stabilirii relaţiilor pentru determinarea raportului constantelor caracteristice reacţiei de creştere liniară şi prin ciclizare. Acest raport, împreună cu concentraţia monomerului determină natura ciclică a polimerului şi este din acest motiv de primă importanţă.

Luînd în considerare cazul simplu al unui monomer simetric ce conţine

două duble legături identice și suferă o ciclizare completă, schema cinetică poate fi exprimată prin:

Descompunerea inițiatorului:

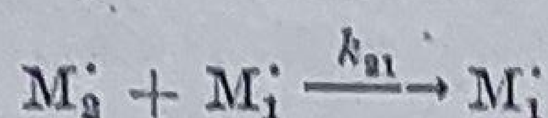


Inițierea

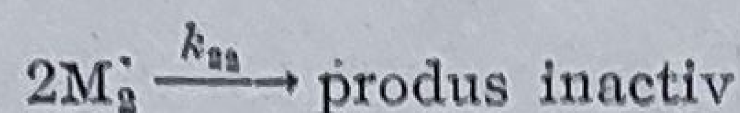


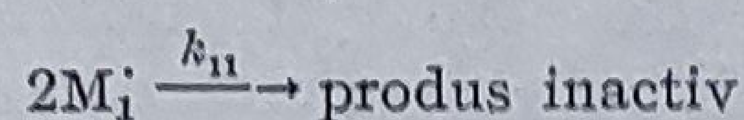
Creșterea



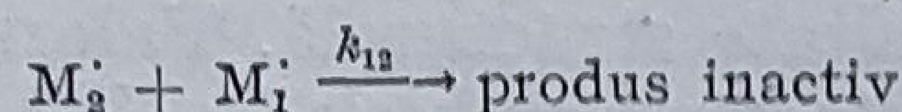


Intreruperea:





[2–759]



I_2 — inițiator disociabil termic; $I^{\cdot}$ — rest radicalic de inițiator; M_1 — monomer diolefinic nereacționat; $M_i^{\cdot}$ — radicalul inițial obținut prin atacul lui $I^{\cdot}$ asupra lui M_1; $M_2^{\cdot}$ — este un radical atunci cînd $M_i^{\cdot}$ ciclizează. $[M_1]$ — numărul dublelor legături ale monomerului în mol/l.

Cînd lanțul cinetic este suficient de mare, numărul de legături consumate prin alte reacții decît cea de creștere poate fi neglijat, iar viteza de dispariție a dublelor legături este:

$$-\frac{d[DL]}{dt} = k_c[M_i^{\cdot}] + k_{21}[M_2^{\cdot}][M_1] \qquad [2-760]$$

— $[DL]$ — concentrația dublelor legături.

Ca și în copolimerizarea vinilică, concentrațiile relative ale lui $M_i^{\cdot}$ și $M_2^{\cdot}$ nu se determină pe baza mecanismelor specifice inițierii și întreruperii, ci prin viteza cu care un capăt activ al lanțului se transformă într-un capăt activ de alt tip. În cazul de față un capăt de lanț activ $M_i^{\cdot}$ se transformă în altul de tip $M_2^{\cdot}$ prin reacție cu $M_i^{\cdot}$. Viteza variației lui $M_i^{\cdot}$ în timp, se exprimă prin relația:

$$\frac{d[M_i^{\cdot}]}{dt} = k_{21}[M_2^{\cdot}][M_1] - k_c[M_i^{\cdot}] \qquad [2-761]$$

Dacă în timp, se instaurează un regim staționar, deci viteza de modificare a lui $[M_i^{\cdot}]$ este incomparabil mai mică decît cea de formare sau dispariție a lui $M_i^{\cdot}$, rezultă:

$$k_{21}[M_2^{\cdot}][M_1] = k_2[M_i^{\cdot}] \qquad [2-762]$$

și

$$[M_i^{\cdot}] = \frac{k_{21}[M_2^{\cdot}][M_1]}{k_c} \qquad [2-763]$$

Introducînd $[M_1^{\cdot}]$ în relaţia [2—760] se obţine:

$$-\frac{d[DL]}{dt} = 2k_{21}[M_2^{\cdot}][M_1] \quad [2-764]$$

În cazul în care $k_c \gg k_{21}[M_1]$ este de aşteptat ca întreruperea lanţului să se producă prin interacţiunea primară a radicalilor $M_2^{\cdot}$. Aplicînd condiţia de staţionaritate:

$$k_1[I^{\cdot}][M_1] = k_{22}[M_2^{\cdot}]^2$$

$$[M_2^{\cdot}] = \left[\frac{k_1[I^{\cdot}][M_1]}{2k_{22}}\right]^{1/2} \quad [2-765]$$

şi exprimînd starea staţionară pentru radicalii $I^{\cdot}$ obţinem:

$$d[I^{\cdot}] = 2fk_0[I_2] - k_1[I^{\cdot}][M_1] = 0$$

$$[I^{\cdot}] = \frac{2fk_0[I_2]}{k_1[M_1]} \quad [2-766]$$

Înlocuirea expresiei $[I^{\cdot}]$ în ecuaţia [2—765] şi a celei rezultate, în ecuaţia [2—764], permite obţinerea vitezei de dispariţie a dublelor legături:

$$-\frac{d[DL]}{dt} = 2k_{21}[M_1](fk_0[I_2]/k_{22})^{1/2} \quad [2-767]$$

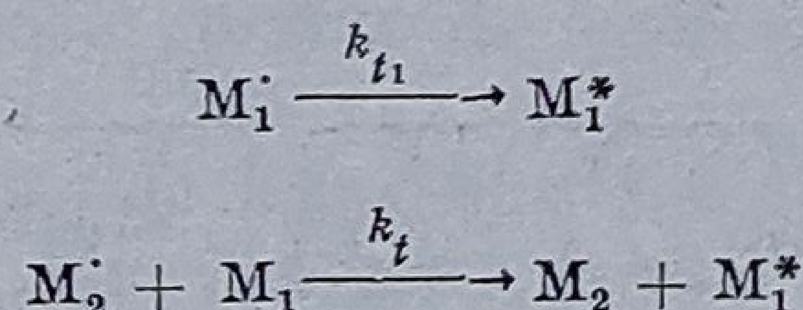
Dacă întreruperea se realizează prin interacţiune $M_1^{\cdot} + M_2^{\cdot}$, viteza totală devine:

$$-\frac{d[DL]}{dt} = 2(k_c k_{21} fk_0[I_2][M_1]/k_{12})^{1/2} \quad [2-768]$$

iar în cazul întreruperii $M_1^{\cdot} + M_1^{\cdot}$:

$$-\frac{d[DL]}{dt} = 2k_c(fk_0[I_2]/k_{11})^{1/2} \quad [2-769]$$

Ciclopolimerizarea simplă ce implică transfer de lanţ distructiv drept reacţie principală de întrerupere îşi complică schema cinetică prin:



$$M_1^{\cdot} \xrightarrow{k_{t_1}} M_1^*$$

$$M_2^{\cdot} + M_1 \xrightarrow{k_t} M_2 + M_1^*$$

asteriscul indică un radical stabilizat a cărui viteză de propagare este de fapt nulă.

Aplicînd principiul stării staţionare:

$$[M_1^{\cdot}] = 2fk_0[I_2]/k_{t_1} \quad [2-770]$$

$$[M_2^{\cdot}] = 2fk_0[I_2]/k_t[M_1] \quad [2-771]$$

De multe ori atunci cînd lanțul cinetic este mic nu se poate neglija consumul dublelor legături în reacțiile de inițiere și întrerupere. Totuși cînd el este cel puțin 20, această aproximație este posibilă, fiind valabilă ecuația:

$$-\frac{d[DL]}{dt} = \frac{4k_c f k_0 [I_2]}{k_{t_1}} \qquad [2-772]$$

pentru întreruperea de tip $M_1^{\cdot}$, și

$$-\frac{d[DL]}{dt} = \frac{4k_{21} f k_0 [I_2]}{k_t} \qquad [2-773]$$

pentru cea de tip $M_2^{\cdot} + M_1^{\cdot}$.

Dacă se ia în considerare consumul dublelor legături prin reacția de inițiere atunci:

$$-\frac{d[DL]}{dt} = k_1[I^{\cdot}][M_1] + k_c[M_1^{\cdot}] + k_{21}[M_2^{\cdot}][M_1]$$

deoarece:

$$[I^{\cdot}] = \frac{2fk_0[I_2]}{k_1[M_1]} \qquad [2-774]$$

$$-\frac{d[DL]}{dt} = 2fk_0[I_2] + k_c[M_1^{\cdot}] + k_{21}[M_2^{\cdot}][M_1] \qquad [2-775]$$

Pentru întreruperile de tip $M_1^{\cdot}$ și $M_2^{\cdot} + M_1^{\cdot}$, ecuațiile vitezelor de reacție respective, devin:

$$-\frac{d[DL]}{dt} = 2fk_0[I_2][1 - 2k_{21}/k_{t_1}] \qquad [2-776]$$

$$-\frac{d[DL]}{dt} = 2fk_0[I_2][1 + 2k_{21}/k_t] \qquad [2-777]$$

Expresiile caracteristice vitezei de ciclopolimerizare ale proceselor simplificate sînt cuprinse în tabela 142.

Tabela 142

Expresiile tipice simplificate ale vitezei de ciclopolimerizare [153]

Reacția de întrerupere	$-d[DL]/dt$
$M_2^{\cdot} + M_2^{\cdot}$	$2k_{21}[M_1](fk_0[I_2]/k_{22})^{1/2}$
$M_2^{\cdot} + M_1^{\cdot}$	$2(k_c k_{21} fk_0[I_2][M_1]k_{12})^{1/2}$
$M_1^{\cdot} + M_1^{\cdot}$	$2k_c(fk_0[I_2]/k_{11})^{1/2}$
$M_2^{\cdot} + M_1^{\cdot}$	
— Cînd se include consumul legăturilor duble în reacția de inițiere	$2fk_0[M_1](1 + 2k_{21}/kt_1)$
— Cînd nu se include	$4k_{21}fk_0[I_2]/kt$
M_1 (intramolecular) — incluzînd pierderea dublelor legături prin reacțiile de inițiere	$2fk_0[I_2](1 + 2k_c/kt_1)$
— Fără includere	$4k_c fk_0[I_2]/kt_1$

Se consideră că modul de întrerupere cel mai important pentru diolefinele neconjugate este de tip $M_2^{\cdot} + M_2^{\cdot}$.

Radicalul neciclizat prezintă în genere o grupă laterală relativ lungă la carbonul β. Radicalul ciclizat nu manifestă un asemenea efect steric în timpul reacției. Efectul substituientului fixat la carbonul β, la monomeri din seria acrilică, poate fi dedus prin compararea valorilor k_2 și k_t pentru acrilații de metil și butil spre exemplu (tabela 143).

Tabela 143

Constantele absolute ale vitezei de reacție pentru acrilații de metil și butil [153]

Monomerul	k_2 la 80°C 1/mol/s	k_t la 30° 1/mol/s × 10^{-6}
Acrilat de metil	720	8,2
Acrilat de butil	14	0,009

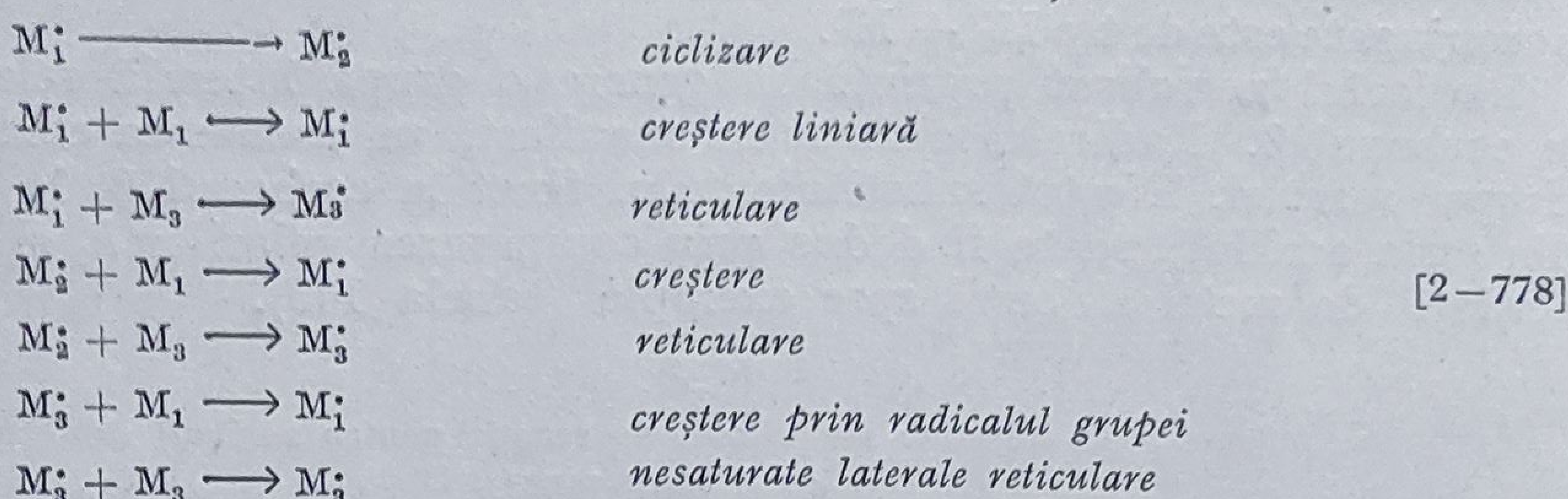
Valoarea k_2 este la acrilatul de butil de aproximativ 50 de ori mai mică comparativ cu a celui de metil ceea ce se pune pe seama împiedecărilor sterice care se manifestă în primul caz. Efectul substituientului voluminos este încă mai pronunțat asupra constantei vitezei de întrerupere. Rezultă că valoarea k_{11} diferă de k_{22} de aproximativ 200 de ori, tocmai datorită împiedicării sterice. Constanta vitezei de întrerupere prin reticulare (k_{12}) va fi probabil mai mică decît k_{22} de aproximativ 50 de ori. În consecință întreruperea prin perechi de radicali ciclizați va fi preferată.

Valorile $[M_1^{\cdot}]$ și $[M_2^{\cdot}]$ pot de asemenea afecta reacția de întrerupere, dacă diferența dintre ele este mare. Aceste valori sînt determinate de: $k_{21}\ [M_2^{\cdot}]\ [M_1] \simeq k_c[M_1^{\cdot}]$. În genere $k_{21} \simeq k_c$ și $[M_1^{\cdot}]\ /\ [M_2^{\cdot}]$ variază aproximativ ca și M_1. Variația obișnuită a $[M_1]$ este definită de o reacție de ordinul I în domeniul 1—10 mol/l. Deci $[M_2^{\cdot}]$ și $[M_1^{\cdot}]$ sînt aproximativ de același ordin de mărime și anume egal cu unitatea. În consecință aceste valori n-ar putea afecta constantele vitezelor de reacție în măsura observată. Prin urmare pentru diolefinele simetrice neconjugate mecanismul preferențial al întreruperii este de tip $M_2^{\cdot} + M_2^{\cdot}$.

În cazul monomerilor nesimetrici domină alte efecte. S-a arătat că sînt importante efectele polare care conduc de preferință la o întrerupere prin reticulare.

Considerațiile de mai sus se referă (precum s-a subliniat), la cazul cel mai simplu al ciclopolimerizării. Un caz mai general este cel al reacției care nu conduce la structuri complet ciclizate, posibile în sistem, decurgînd cu viteze diferite. Asemenea reacții concurente sînt: creșterea directă a unui radical neciclizat cu un alt monomer, atacul radicalilor asupra legăturilor duble laterale, în sfîrșit creșterea radicalilor proveniți din grupe nesaturate laterale. În tratarea cinetică ulterioară nu se iau în considerare efectele fizice determinate de apariția rețelei de polimer, asupra vitezei de reacție.

Se pot considera drept esențiale următoarele reacții:



Reacțiile de întrerupere includ toate combinațiile posibile ale $M_1^{\cdot}$, $M_2^{\cdot}$, $M_3^{\cdot}$ și de asemenea cele distructive de transfer de lanț între radicalii și monomerii implicați în proces.

Viteza consumării dublelor legături poate fi exprimată prin:

$$-\frac{d[DL]}{dt} = (k_c + k_{11}[M_1] + k_{13}[M_3])([M_1^{\cdot}] + k_{21}[M_1] + k_{23}[M_3])[M_2^{\cdot}] + (k_{31}[M_1] + k_{33}[M_3][M_3^{\cdot}]) \qquad [2-779]$$

iar viteza de modificare a concentrației radicalilor:

$$d[M_1^{\cdot}]/dt = k_{21}[M_2^{\cdot}][M_1] + k_{31}[M_3^{\cdot}][M_1] - k_c[M_1^{\cdot}] - k_{13}[M_1^{\cdot}][M_3] \qquad [2-780]$$

$$d[M_2^{\cdot}]/dt = k_c[M_1^{\cdot}] - k_{21}[M_2^{\cdot}][M_1] - k_{23}[M_2^{\cdot}][M_3] \qquad [2-781]$$

$$d[M_3^{\cdot}]/dt = k_{13}[M_1^{\cdot}][M_3] + k_{23}[M_2^{\cdot}][M_3] - k_{31}[M_3^{\cdot}][M_1] \qquad [2-782]$$

Pornind de la aceste ecuații și admițînd regim staționar se găsesc următoarele expresii pentru $[M_1^{\cdot}]$ și $[M_3^{\cdot}]$:

$$[M_1^{\cdot}] = (k_{21}[M_1] + k_{23}[M_3])[M_2^{\cdot}]/k_c \qquad [2-783]$$

$$[M_3^{\cdot}] = [(k_{13}k_{21}[M_1] + k_{13}k_{23}[M_3])]k_c + k_{23}([M_3][M_2^{\cdot}]/k_{31}[M_1]) \qquad [2-784]$$

Înlocuind $[M_1^{\cdot}]$ și $[M_3^{\cdot}]$ în ecuația [2—779] și în urma unor simplificări se ajunge la:

$$-d[DL]/dt = \left([M_1] + \frac{k_{23}}{k_{21}}[M_3]k_{21}\right)[M_2^{\cdot}]\left(2 + \frac{k_{11}}{k_c}[M_1] + \frac{k_{13}}{k_c}[M_3] + \frac{k_{13}}{k_c} \cdot \frac{[M_3]}{[M_1]}\right) \times$$

$$\times\left([M_1] + \frac{k_{33}}{k_{31}}[M_3] + \frac{k_2}{k_{13}} \cdot \frac{k_{23}}{k_{21}} \cdot \frac{[M_1] + k_{33}[M_3]/k_{31}}{[M_1] + k_{23}[M_3]/k_{21}}\right) \qquad [2-785]$$

Această ecuație poate fi rezolvată în funcție de tipul reacției de întrerupere. Considerînd cazul cel mai probabil: $M_2^{\cdot} + M_2^{\cdot}$ și cunoscînd din [2—774] valoarea $[M_2^{\cdot}] = (fk_0[I_2]/k_{22})^{1/2}$, se scrie:

$$-d[DL]/dt = k_{21}([M_1] + \beta_3[M_3])(fk_0[I_2]/k_{22})^{1/2} \times \left\{2 + \frac{[M_1]}{\alpha_c} + \frac{[M_3]}{\alpha_c'} + \right.$$

$$\left. + \frac{[M_3]}{\alpha_c'[M_1]}\left[[M_1] + \frac{[M_3]}{\gamma_1} + \left(\frac{\beta_3}{\alpha_c'} \times \frac{[M_1] + [M_3]/\gamma_1}{[M_1] + \beta_3[M_3]}\right)\right]\right\} \qquad [2-786]$$

unde: $\alpha_c = k_2/k_{11}$; $\alpha_c' = k_c/k_{13}$; $\beta_3 = k_{23}/k_{21}$ și $\gamma_1 = k_{31}/k_{33}$.

Tabela 144

Expresiile vitezelor de reacție pentru cazuri mai complicate de ciclopolimerizare [153]

Reacția de întrerupere	Ecuațiile vitezelor de reacție
$M_2^{\bullet} + M_2^{\bullet}$	$(fk_0[I_2]/k_{22})^{1/2}$
$M_2^{\bullet} + M_1$	$[(fk_0[I_2]k_2]k^{1/2}(k_{21}[M_1] + k_{23}[M_3])^{1/2}$
$M_1^{\bullet} + M_1^{\bullet}$	$[k_2(fk_0[I_2]/2k_{11})^{1/2}]/(k_{21}[M_1] + k_{23}[M_3])$x
$M_2^{\bullet} + M_1$	x$fk_0[I_2]/kt[M_1]$
$M_1^{\bullet} + M_1$	$k_2fk_0[I_2]/kt_1[M_1](k_{21}[M_1] + k_{23}[M_3])$
$M_2^{\bullet}$ (intramolecular)	$fk_0[I_2]/kt_2$
$M_1^{\bullet}$ (intramolecular)	$k_2fk_0[I_2]/kt_1(k_{21}[M_1] + k_{23}[M_3])$

Atunci cînd se iau în discuție alte tipuri de întrerupere decît $M_2^{\bullet} + M_2^{\bullet}$ rezultă expresiile cuprinse în tabela 144.

Ecuațiile deduse după atari raționamente, deși sînt interesante nu prezintă întotdeauna comoditate sub aspectul calculelor deajuns de complicate. Din acest motiv s-au dedus relații aproximative, mulțumitoare, pentru stabilirea cărora s-au eliminat o parte din reacțiile mai puțin importante la determinarea caracteristicilor totale ale polimerizării.

Una dintre aceste relații aproximative, acceptă presupunerea că viteza de atac a radicalului asupra legăturii duble laterale este mică din cauza numărului redus al grupelor ce le conțin, comparativ cu numărul total de duble legături aparținînd monomerului. Aplicînd această condiție, viteza de dispariție a dublelor legături este dată de:

$$-\frac{d[DL]}{dt} = k_c[M_1^{\bullet}][M_1] + k_{21}[M_2^{\bullet}][M_1]$$

Ecuația definind regimul staționar este:

$$k_{21}[M_2^{\bullet}][M_1] = k_c[M_1^{\bullet}] \qquad [2-787]$$

deci

$$-\frac{d[DL]}{dt} = (2k_c + k_{11}[M_1][M_1^{\bullet}] \qquad [2-788]$$

sau

$$-\frac{d[DL]}{dt} = (2 + k_{11}[M_1]/k_2)k_{21}[M_1][M_2^{\bullet}] \qquad [2-789]$$

Similar, se deduc expresiile consumului legăturilor duble pentru fiecare tip de întrerupere. Astfel în cazul terminării prin interacțiunea $M_2^{\bullet} + M_2^{\bullet}$ expresia vitezei de reacție poate fi redată prin:

$$-\frac{d[DL]}{dt} = (2k_c + k_{11}[M_1])(k_{21}[M_1]/k_c)(fk_0[I_2]/k_{22})^{1/2} \qquad [2-790]$$

Relațiile aproximative pentru diferite moduri de întrerupere sînt cuprinse în tabela 145. În ele se descriu nu numai vitezele corespunzătoare de reacție, ci se oferă informații și asupra mecanismului întreruperii sau invers asupra

raportului important k_c/k_{11}, cînd mecanismul terminării este cunoscut sau poate fi presupus [830].

Tabela 145

Expresiile aproximative ale vitezelor de reacție în cazul ciclopolimerizării [153]

Reacția de întrerupere	$-d\,[DL]/dt$
$M_2^{\cdot} + M_2^{\cdot}$	$(2k_2 + k_{11}[M_1]\,(k_{21}[M_1]/k_2)(fk_0[I_2]/k_{22})^{1/2}$
$M_2^{\cdot} + M_1^{\cdot}$	$(2k_2 + k_{11}[M_1])(k_0k_{21}[M_1][A_2]/k_{12}k_c)^{1/2}$
$M_1^{\cdot} + M_1^{\cdot}$	$(2k_c + k_{11}[M_1])(fk_0[I_2]/k_{11})^{1/2}$
$M_2^{\cdot} + M_1$	$(2k_2 + k_{11}[M_1])(2fk_0[I_2]k_{21}/ktk_c)$
$M_1^{\cdot} + M_1$	$(2k_2 + k_{11}[M_1])(2fk_0[I_2]/kt_1[M_1])$

S-a subliniat deja că întreruperea ciclopolimerizării la cele mai multe diolefine simetrice se produce prin interacțiunea perechilor radicalice de tip $M_2^{\cdot}$. Diolefinele nesimetrice realizează această etapă probabil prin acțiuni de tip $M_2^{\cdot} + M_2^{\cdot}$ sau $M_2^{\cdot} + M_1^{\cdot}$ depinzînd de efecte polare.

Realizînd o reprezentare grafică (Fig. 134), după datele cuprinse în tabela 145, în care coordonatele privind raportul dintre viteza de reacție și $[M_1]$ luat respectiv la puterile zero, 1/2 sau 1, funcție de M_1, ar trebui să rezulte drepte ale căror pante să fie $k_{11}/2k_c$, atunci reacția de întrerupere este de forma $M_1^{\cdot} + M_1^{\cdot}$, $M_1^{\cdot} + M_2$ sau $M_2^{\cdot} + M_2^{\cdot}$. Asemenea reprezentări se pot face în două moduri și anume: dacă raportul k_c/k_{11} este cunoscut, rezultă trei reprezentări dintre care cea corespunzătoare unei dependențe liniare, prezentînd valori apropiate ale raportului k_c/k_{11} va da indicații cu privire la natura mecanismului de întrerupere, specific, caracteristic sistemului studiat. Invers, dacă modul de întrerupere este cunoscut, spre exemplu de forma $M_2^{\cdot} + M_2^{\cdot}$ o reprezentare a lui $-\frac{d[DL]}{dt}/[M_1]$, în funcție de $[M_1]$ ar

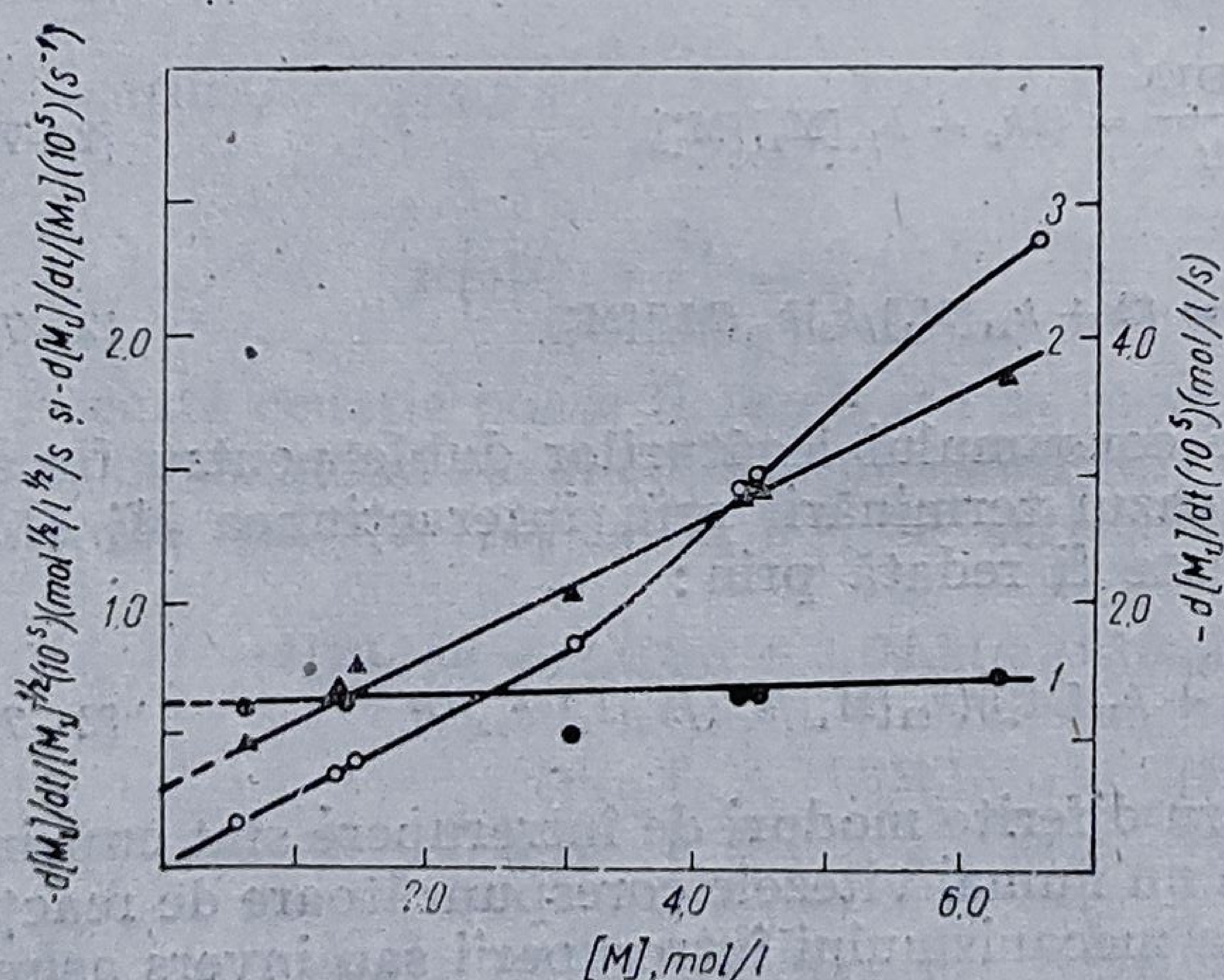
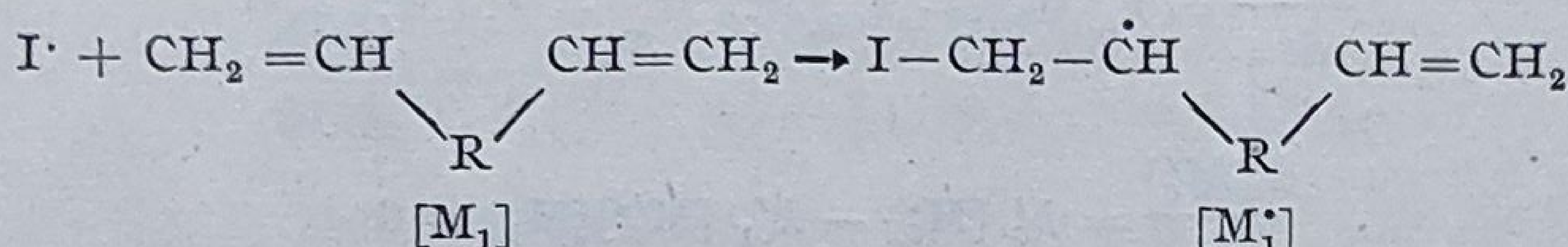


Fig. 134 Variația $d[DL]\,dt/[M]^a$ funcție de M_1 în cazul polimerizării anhidridei metacrilice în dimetilformamidă la 40°C, inițiată de AIBN: 1, 2, 3, respectiv a = 0, 1/2 și 1 [153]

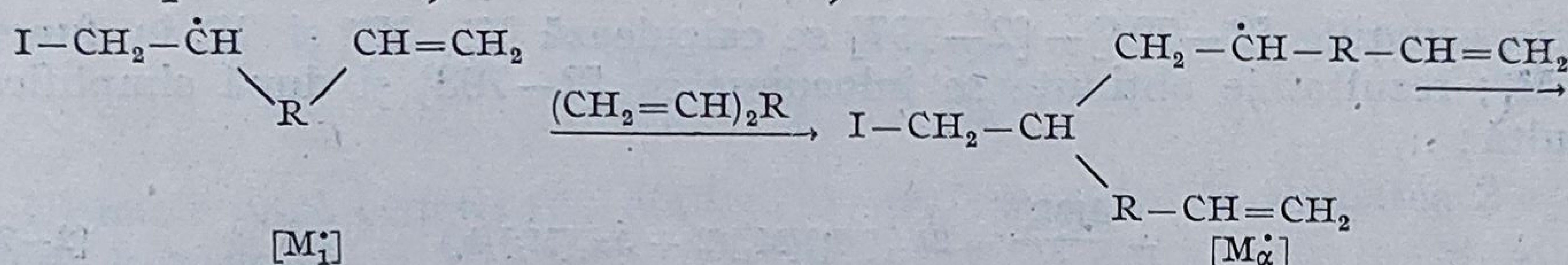
trebui să conducă la o dreaptă a cărei pantă este tocmai raportul urmărit $k_{11}/2k_c$. Deci cele trei reprezentări trebuie judecate pe baza liniarității relației ce permite determinarea raportului $k_{11}/2k_c$, sau pe baza mecanismului reacției de întrerupere.

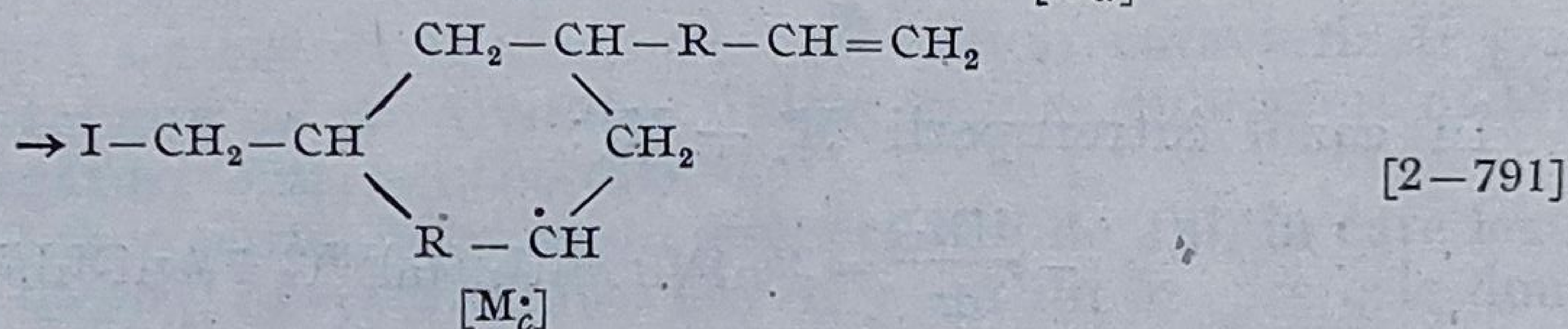
În cazul în care transferul de lanț distructiv se manifestă în timpul întreruperii, aceasta va implica existența unui singur radical și se vor găsi alte relații care leagă viteza procesului de $[M_1]$.

Cinetica polimerizării olefinelor 1,4 diferă principial de cazurile tratate întrucît din considerente sterice radicalul inițial din diolefină nu este capabil de ciclizare. În acest caz:



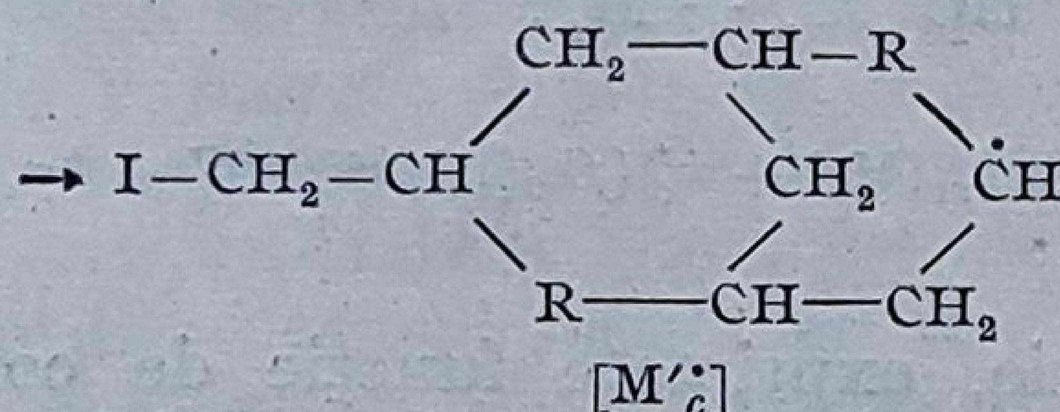
este însă posibilă adiția unei noi unități monomere:



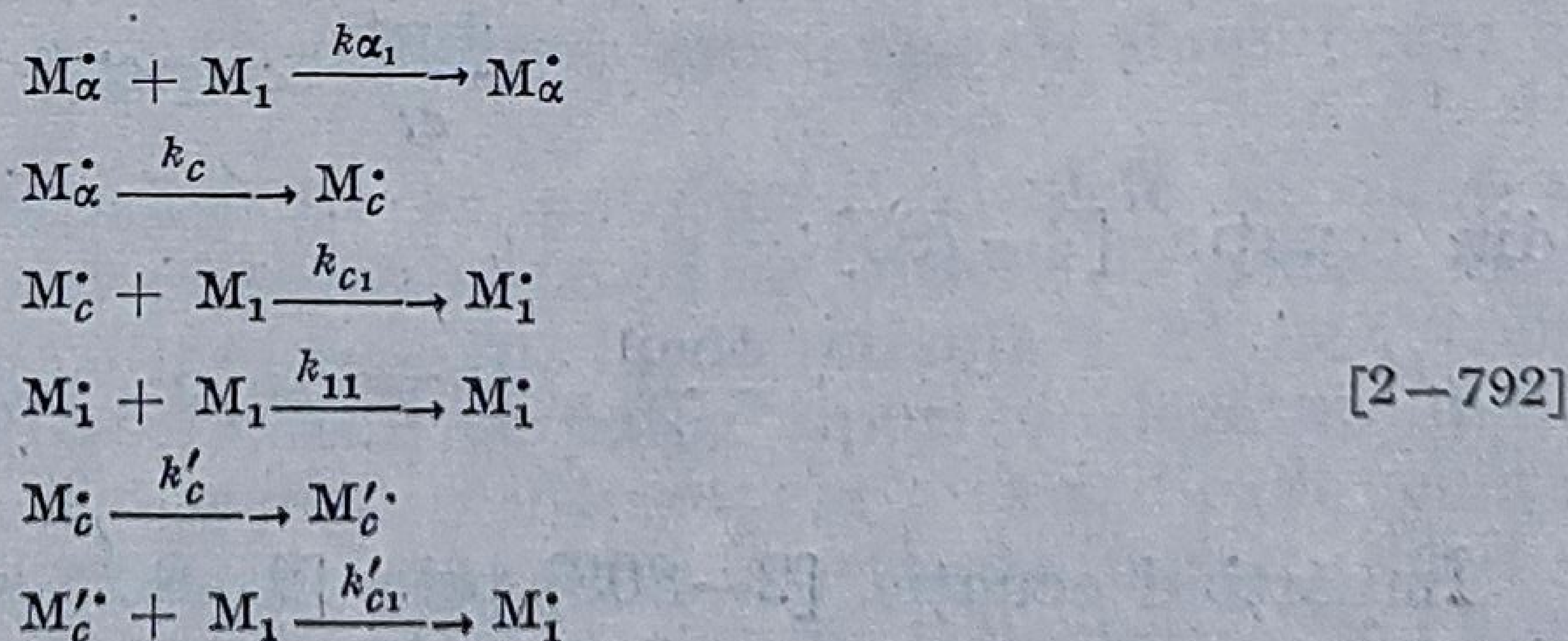


[2—791]

Radicalul nou format suferă o ciclizare, conducînd la o unitate biciclică:



Neglijînd reacțiile de reticulare, ciclizări implicînd mai mult de șase termeni, este posibilă stabilirea unei expresii pentru viteza de reacție și compoziția polimerului. După G. E. H a m [153], reacțiile de creștere ale schemei cinetice sînt:



[2—792]

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = 2[M_1](k_{11}[M_1^{\bullet}] + k\alpha_1[M_\alpha^{\bullet}] + k_{c1}[M_c^{\bullet}] + k'_{c1}[M_c'^{\bullet}]) \quad [2-793]$$

Factorul 2 arată că prin reacţia unei duble legături a unui monomer, se îndepărtează legăturile duble a 2 monomeri din sistem. Presupunînd starea staţionară:

$$\frac{d[M_1^{\cdot}]}{dt} = k_{c1}[M_c^{\cdot}][M_1] + k_c'[M_c'^{\cdot}][M_1] - k_{11}[M_1^{\cdot}][M_1] = 0 \qquad [2-794]$$

$$\frac{d[M_\alpha^{\cdot}]}{dt} = k_{11}[M_1^{\cdot}][M_1] - k_c[M_\alpha^{\cdot}] = 0 \qquad [2-795]$$

$$\frac{d[M_c^{\cdot}]}{dt} = k_c[M_\alpha^{\cdot}] - k_{c1}[M_c^{\cdot}][M_1] - k_c'[M_c^{\cdot}] = 0 \qquad [2-796]$$

$$\frac{d[M_c'^{\cdot}]}{dt} = k_c'[M_c^{\cdot}] - k_{c1}'[M_c'^{\cdot}][M_1] = 0 \qquad [2-797]$$

Din ecuaţiile [2—794]—[2—797] se calculează $M_c^{\cdot}$, $M_c'^{\cdot}$ şi $M_\alpha^{\cdot}$ în funcţie de $M_1^{\cdot}$; rezultatele obţinute se înlocuiesc în [2—793] şi după simplificări rezultă:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = 2k_{11}[M_1^{\cdot}][M_1](2 + k\alpha_1[M_1]/k_c) \qquad [2-798]$$

În cazul întreruperii $M_1^{\cdot} + M_1^{\cdot}$:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = 2k_{11}[M_1](fk_0[I_2]/k_{11})^{1/2}(2 + k\alpha_1[M_1]/k_c) \qquad [2-799]$$

pentru întreruperea de tip $M_c^{\cdot} + M_c^{\cdot}$:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = 2(k_{c1}[M_1] + k_c')(fk_0[I_2]/k^{cc})^{1/2}(2 + k\alpha_1[M_1]/k_c) \qquad [2-800]$$

Relaţiile de compoziţie, exprimate funcţie de concentraţia diolefinei, pentru unităţile ciclice şi biciclice se redau astfel:

$$-\frac{d[m_c]}{dt} = k_c[M_\alpha^{\cdot}] - k_c'[M_c^{\cdot}] \qquad [2-801]$$

$$\frac{d[m_c']}{dt} = k_c[M_\alpha^{\cdot}] \qquad [2-802]$$

din ecuaţia [2—795]:

$$\frac{d[m_1]}{dt} = k_{11}[M_1^{\cdot}][M_1](2 + k\alpha_1[M_1]/k_c) \qquad [2-803]$$

Împărţind ecuaţia [2—803] prin [2—802] se obţine:

$$\frac{d[m_1]}{d([m_c] + [m_c'])} = 2 + k\alpha_1[M_1]/k_c \qquad [2-804]$$

iar la conversii mici:

$$\frac{d[m_1]}{d(m_c] + [m_c'])} = \frac{[m]}{[m_c] + [m_c']} \qquad [2-805]$$

Cînd se consideră reacția legăturilor duble nesaturate laterale conținute de o moleculă de monomer (M_3) se ajunge la expresia:

$$d[M_3]/dt = (k_{c1}[M_c^{\bullet}] + k\alpha_1[M_{\alpha}^{\bullet}])[M_1] = k_{11}[M_1^{\bullet}][M_1](k_{c1}[M_1])(k_c' + k_{c1}[M_1]) + (k\alpha_1[M_1]/k_c) \qquad [2-806]$$

$$\frac{d[m_1]}{d[M_3]} = \frac{2 + k\alpha_1[M_1]/k_c}{k_{c1}[M_1]/(k_c' + k_{c1}[M_1]) + k\alpha_1[M_1]/k_c}.$$

Dacă

$$k_c' \ll k_{c1}[M_1]$$

$$\frac{d[m_1]}{d[M_3]} = \frac{2k_c + k\alpha_1[M_1]}{k_c + k\alpha_1[M_1]} \qquad [2-807]$$

Ultimele două ecuații [2—806] și [2—807] se reduc la valoarea 2 atunci cînd $k_c \gg k\alpha_1[M_1]$.

Discuția prezentată s-a referit la monomeri simetrici, caracterizați prin legături duble echivalente ca reactivitate. Există însă și monomeri dienici în care dublele legături sînt neechivalente.

Din această grupă face parte de exemplu metacrilatul de alil, în care legăturile duble diferă sensibil ca reactivitate, sau alilmetalilii în care cele două grupe nesaturate sînt neechivalente dar apropiate ca activitate.

Atunci cînd cele două legături duble sînt diferite, dar suficient de reactive pentru a putea parcurge etapele de inițiere, creștere, ciclizare, etc. aspectele cinetice se complică, expresiile obținute pentru vitezele de reacție fiind practic foarte greu utilizabile. Din acest motiv, pentru efectuarea studiilor cinetice s-au utilizat numai monomeri în care dublele legături diferă net ca reactivitate, ceea ce îngăduie simplificări legate de nereactivitatea uneia dintre dublele legături. În acest caz se presupune că atacul unui radical oarecare asupra moleculei monomere se produce la legătura dublă mai reactivă; cea mai puțin reactivă se poate activa în etapa ciclizării sau poate exista ca grupă laterală nesaturată în care caz joacă un rol neesențial. Aceste presupuneri permit stabilirea unor expresii simplificate ale vitezei de reacție.

Dacă presupunerile menționate nu se pot face, calculele se complică mult. Astfel trebuie să se considere două reacții de inițiere (la fiecare dublă legătură), două de ciclizare, 12 de creștere, 12 de reticulare, 21 de întrerupere, implicînd șase tipuri de radicali și patru tipuri de legături duble. Dacă se neglijează reacțiile de creștere și întrerupere prin radicalii generați de grupele nesaturate laterale vor exista: două reacții de inițiere, două de ciclizare, opt de creștere, opt de reticulare și zece de întrerupere. Neglijînd reacția oricărui radical asupra dublelor legături laterale apar două reacții

de iniţiere, două de ciclizare, opt de creştere şi zece de întrerupere care implică patru tipuri de radicali şi două de legături duble.

În studiul ciclopolimerizării s-a acordat o considerabilă atenţie microstructurii polimerului şi influenţei condiţiilor de reacţie asupra acesteia. Din cinetica ciclopolimerizării se deduce de obicei raportul constantelor vitezelor de creştere liniară şi prin ciclizare, parametru care împreună cu concentraţia monomerului guvernează microstructura polimerului pentru un monomer dat.

Dacă viteza intrării restului diolefinic în lanţul macromolecular este:

$$\frac{d[m_1]}{dt} = (k_{11}[M_1^{\cdot}] + k_{21}[M_2^{\cdot}])[M_1] \qquad [2-808]$$

$$[M_2^{\cdot}] = k_c[M_1^{\cdot}]/k_{21}[M_1] \text{ din ecuaţia } [2-762]$$

deci

$$-\frac{d[m_1]}{dt} = (k_c + k_{11}[M_1^{\cdot}])[M_1^{\cdot}] \qquad [2-809]$$

Viteza cu care se formează în lanţ grupe nesaturate laterale (M_3) reprezintă de fapt viteza creşterii liniare căci fiecare reacţie de propagare a unui radical neciclizat cu un monomer produce o grupă laterală nesaturată:

$$\frac{d[M_3]}{dt} = k_{11}[M_1^{\cdot}][M_1] \qquad [2-810]$$

împărţind [2—809] prin [2—810] rezultă:

$$-\frac{d[m_1]}{d[M_3]} = 1 + k_c/k_{11}[M_1] \qquad [2-811]$$

La conversii mici forma diferenţială poate fi reprezentată aproximativ:

$$\frac{[m_1]}{[M_3]} = 1 + k_c/k_{11}[M_1] \qquad [2-812]$$

Deci o reprezentare grafică în coordonatele $\frac{[m_1]}{[M_3]}$ şi $\frac{1}{[M_1]}$ va conduce la o dreaptă cu panta k_c/k_{11} şi tăietura egală cu unitatea.

G. Smets şi colab. [832, 833] au utilizat alte relaţii în scopul de a determina raportul k_c/k_{11}, în cazul ciclopolimerizării anhidridei acrilice şi transvinilcinamatului (Fig. 135). W. E. Gibbs [830] a arătat că datele caracterizînd dispariţia legăturilor duble în timp furnizează de asemenea indicaţii cu privire la raportul k_c/k_{11}, aducînd lămuriri în privinţa mecanismului de întrerupere.

Recent, M. Guaita, G. Camino şi L. Trosarelli au stabilit pe modelul divinileterului noi relaţii cinetice între concentraţia monomerului şi compoziţia polimerului, luînd în considerare toate reacţiile posi-

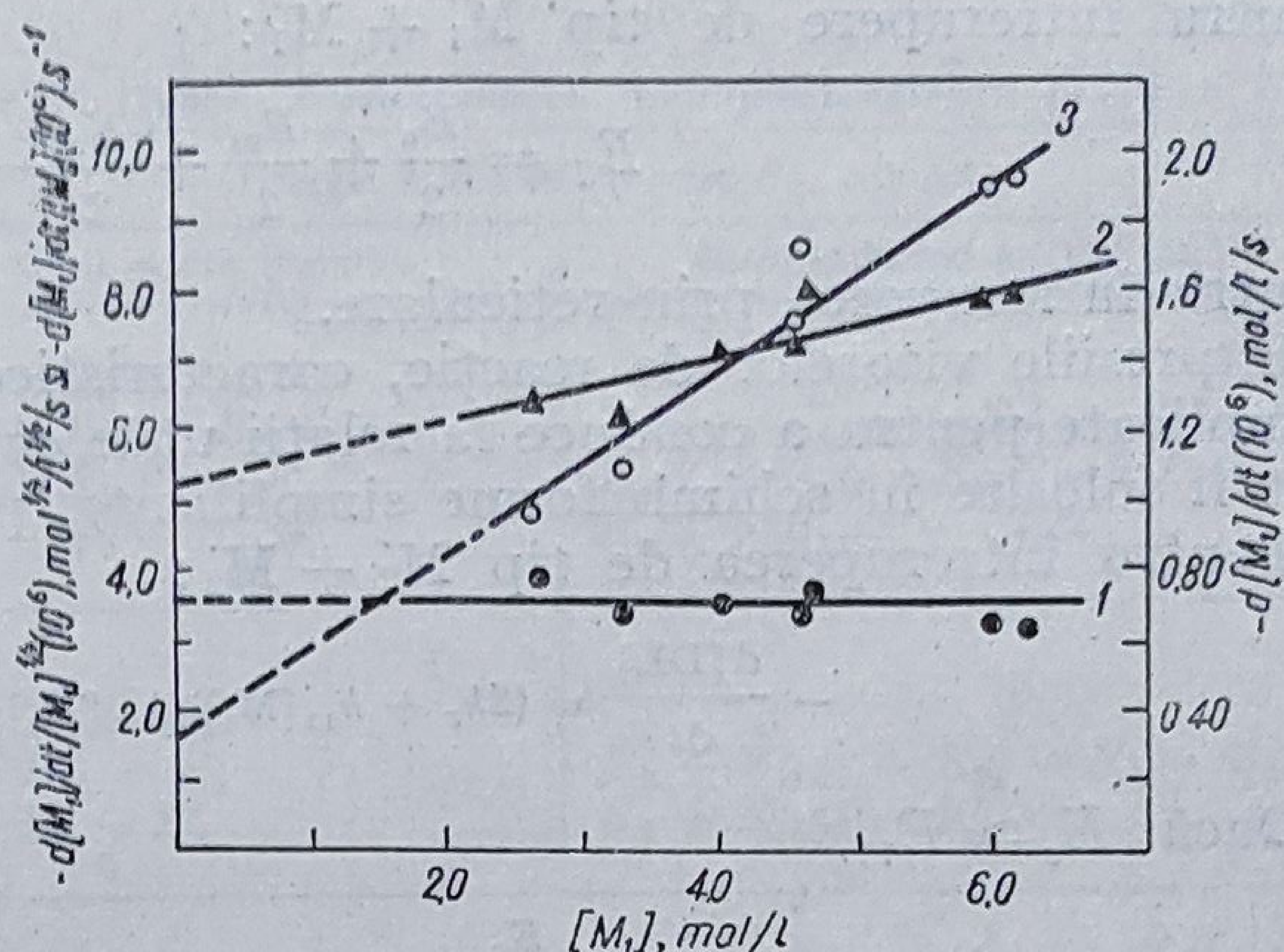


Fig. 135 Dependența $v/[M_1]^a$ în funcție de M_1, în cazul polimerizării *trans*vinilcinamatului în benzen, la 70 °C, inițiată cu AIBN; 1, 2, 3 reprezintă respectiv datele cînd a = 0, 1/2 sau 1 [153]

bile în timpul etapei de creștere. În urma calculelor efectuate ei obțin dovada cinetică că reacția de creștere constă în adiția unităților structurale ciclice, constituite din 5 sau 6 termeni, fără participarea unităților liniare [825—827].

2.7.1.2. Efectul temperaturii

În cazul polimerizării vinilice energia de activare poate fi ușor determinată prin diferențierea expresiei vitezei logaritmice în raport cu $1/RT$. Atunci cînd întrerupererea se realizează prin reacții de tip biradicalic, energia de activare este dată de o relație de forma [153]:

$$E_T = E_0/2 + E_2 - E_3/2 \quad [2-813]$$

în care E_T — energia aparentă de activare, E_0 — energia de activare necesară descompunerii termice a inițiatorului, E_2 — energia de activare a reacției de creștere și respectiv E_3 — a celei de întrerupere.

Pentru polimerizarea alilică expresia este:

$$E_T = E_0 + E_2 - E_3 \quad [2-814]$$

atunci cînd lungimea lanțului cinetic e suficient de mare.

Efectul temperaturii asupra procesului de ciclopolimerizare se obține prin diferențierea similară a vitezei de reacție în raport cu temperatura.

Pentru cazul unei ciclopolimerizări simple, caracterizată prin reacții de întrerupere ce decurg prin perechi de radicali de tip M_2, se dă:

$$E_T = \frac{E_0}{2} + E_{c21} - \frac{E_{22}}{2} \quad [2-815]$$

similar:

$$E_T = \frac{E_0}{2} + E_c - \frac{E_{11}}{2} \quad [2-816]$$

pentru întrerupere de tip $M_1^{\cdot} + M_1^{\cdot}$:

$$E_T = \frac{E_0}{2} + \frac{E_{21}}{2} + \frac{E_c}{2} - \frac{E_{12}}{2} \qquad [2-817]$$

pentru întreruperea prin reticulare.

Expresiile vitezelor de reacţie, caracteristice cazului general sînt prea complicate pentru a conduce la relaţii utile calculului energiei de activare. Pot fi folosite în schimb forme simplificate, precum urmează:

Pentru întreruperea de tip $M_2^{\cdot} + M_2^{\cdot}$:

$$-\frac{d[DL]}{dt} = (2k_c + k_{11}[M_1])(k_{21}[M_1]/k_c)(fk_0[I_2])^{1/2}$$

Dacă $E_c \cong E_{11}$,

$$E_T = \frac{E_0}{2} + E_{11} + E_{21} - E_c - E_{22}/2 \qquad [2-818]$$

Pentru întreruperea $M_1^{\cdot} + M_2^{\cdot}$, cînd de asemenea $E_2 \cong E_{11}$:

$$E_T = \frac{E_0}{2} + E_{11} - E_{11}/2 \qquad [2-819]$$

Atunci cînd apare transferul de lanţ distructiv:

$$E_T = E_0 + E_{21} - E_3 \qquad [2-820]$$

pentru întreruperea $M_2^{\cdot} + M_1^{\cdot}$:

$$E_T = E_0 + E_c - E_{31} \qquad [2-821]$$

pentru întreruperea intramoleculară $M_1^{\cdot}$.

Utilizînd ecuaţiile aproximative ale vitezei de reacţie:

$$E_T = E_0 + E_{11} - E_3 \qquad [2-822]$$

pentru cazul întreruperii $M_1^{\cdot} + M_1^{\cdot}$.

O altă ecuaţie importantă este cea care se referă la variaţia raportului k_c/k_{11} cu temperatura:

Dacă

$$\frac{[m_1]}{[M_3]} = 1 + \frac{k_c}{k_{11}[M_1]} = R' \quad \text{atunci} \qquad [2-823]$$

$$-\frac{d\ln R'}{d(1/RT)} = E_c - E_{11}$$

Datele privind influenţa temperaturii asupra constantei vitezei de ciclopolimerizare sînt dificil de interpretat din cauza relaţiilor complicate ce definesc energiile de activare (tabela 146). Energiile totale de activare caracteristice cîtorva sisteme de ciclopolimerizare sînt cuprinse în tabela 147.

Tabela 146

Expresiile energiilor de activare caracteristice ciclopolimerizării [153]

Tipul reacţiei de întrerupere	Energia totală de activare E_T, cal/mol	
Întrerupere biradicalică	Cazul cinetic simplu	Cazul incluzînd $k_{11}[M_1^{\bullet}][M_1]$
Monovinil	$E_0/2 + E_c + E_3/2$	
$M_2^{\bullet} + M_2^{\bullet}$	$E_0/2 + E_{21} - E_{22}/2$	$E_0/2 + E_{11(c)} + E_{21} - E_c - E_{22}/2$
$M_2^{\bullet} + M_1^{\bullet}$	$E_0/2 + E_{21}/2 + E_c/2 - E_{12}/2$	$E_0/2 + E_{11(c)} + E_{21}/2 - E_c/2 - E_{12}/2$
$M_1^{\bullet} + M_1^{\bullet}$	$E_0/2 + E_c - E_{11}/2$	$E_0/2 + E_{11(c)} - E_{11}/2$
Întrerupere monoradicalică		
Monoalil	$E_0 + E_c - E_3$	
$M_2^{\bullet} + M_1^{\bullet}$	$E_0 + E_{21} - E_3$	$E_0 + E_{11(c)} + E_{21} - E_c - E_3$
$M_1^{\bullet}$ (intramolecular)	$E_0 + E_c - E_3'$	$E_0 + E_{11(c)} - E_I'$

Tabela 147

Energiile totale de activare ale ciclopolimerizării cîtorva sisteme [153]

Nr. crt.	Sistemul*	E_T Kcal/mol	E_T'** Kcal/mol
1	Anhidridă maleică — AIBN—DMF	23,0	8,0
2	Acid metacrilic — AIBN—DMF	24,8	9,8
3	Dialildimetilsilan-t-butilperoxid	49,7	12,6
4	Alilmetilsilan-t-butilperoxid	34,5	3,7***
5	Divinilformal — AIBN-benzen	27,7	12,7

* AIBN — azobisizobutironitril; DMF — dimetilformamidă

** Pentru cazurile 3,4 $E_T' = E_T - E_0$; pentru celelalte $E_T' = E_T - E_0/2$

*** Din variaţia gradului mediu de polimerizare cu temperatura

2.7.2. Ciclocopolimerizarea radicalică

J. A. Price [834] a descris obţinerea copolimerilor solubili pornind de la oxizi dialilalchilaminici cu nitrilul acrilic şi alţi monomeri, presupunînd că produsele obţinute mai conţin cîte o legătură dublă nereacţionată pentru fiecare moleculă de oxid dialilalchilaminic din constituţia lanţului macromolecular.

W. H. Schuller, J. A. Price, S. T. Moore şi W. H. Thomas au obţinut de asemenea o serie de copolimeri solubili utilizînd reacţii între diferiţi monomeri alilici şi monomeri vinilici obţinuţi, semnalînd mecanisme de ordin inter- intramolecular [835].

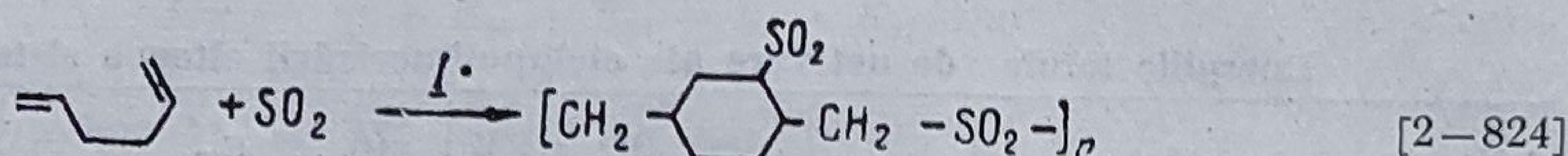
W. S. Friedlander [836] prin ciclopolimerizarea alileterului şi sulfurii de alil sintetizează tetrahidropirani substituiţi şi tetrahidropirani, menţionînd rolul important al transferului de lanţ asupra gradului de ciclizare.

S. G. Matsoian şi colab. reuşesc ciclopolimerizarea radicalică, în bloc, la 60°, a diviniletanalului sau butiralului cu acetat de vinil, produsele de reacţie avînd aceeaşi compoziţie cu cea a monomerilor introduşi iniţial în sistem. Copolimerii se caracterizează prin unităţi de tip 1,3 dioxan

și prezintă nesaturare reziduală mică [837]. Copolimeri solubili și fuzibili rezultă și prin copolimerizarea divinilacetalilor cu stirenul [838, 839].

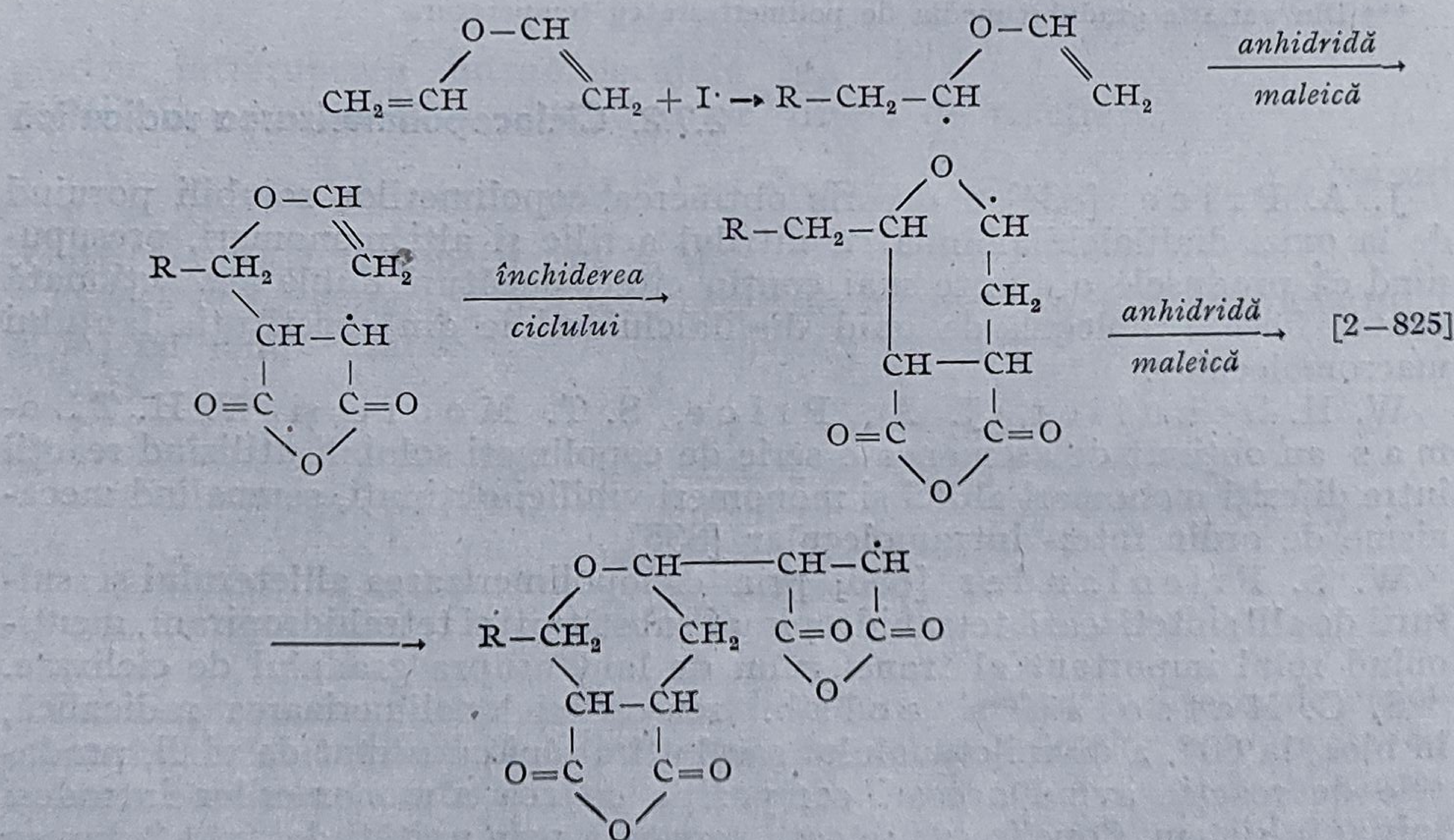
J. C. H. Hwa și L. Miller, au studiat copolimerizarea radicalică a anhidridei metacrilice cu numeroși monomeri vinilici. Ei au obținut atît polimeri solubili cît și reticulați în funcție de condițiile de reacție, menționînd că ciclopolimerizarea este favorizată de reactivitatea mică a comonomerului, diluția mare a mediului de reacție, concentrația în exces a celuilalt monomer, gradul de transformare redus. Atunci cînd viteza de ciclizare a radicalului dienic este foarte mare comparativ cu cea a reacției de propagare intermoleculară, acest tip de copolimerizare poate fi descris prin ecuația clasică valabilă pentru copolimerii binari [840].

Copolimerizarea radicalică a 1,5 hexadienei cu bioxidul de sulf conduce la un copolimer cu structură alternată [841]:



[2—824]

Ciclopolimerii discutați rezultă prin asemenea reacții încît închiderea ciclului se realizează în așa fel încît toți termenii ciclului aparțin aceluiași monomer. În 1958, s-a publicat [842] însă un exemplu foarte interesant de copolimerizare bimoleculară inter-intramoleculară în care unitățile ciclice se formează prin legarea chimică a resturilor aparținînd ambilor monomeri. Astfel plecînd de la divinileter și anhidrida maleică se sintetizează o structură în care primul monomer contribuie cu patru termeni, iar cel de al doilea cu 2, conform schemei:



[2—825]

Probabil, din cauza slabei tendinţe a celor doi monomeri de a homo- sau copolimeriza radicalic, este preferată structura ciclică.

Printr-un proces în oarecare măsură modificat s-a arătat că dienele 1,5 de tipul 1,5 hexadienei suferă copolimerizarea cu bioxidul de sulf în mod analog cu sistemul precedent, rezultînd structuri de forma [842]:

$$\left[\begin{array}{c} \diagup CH_2 \diagdown CH \diagup S(O_2)-C(H_2)-S(O_2) \diagdown CH \diagup \diagdown \\ CH \diagdown CH_2-CH_2 \diagup CH \end{array}\right]_x$$

A. H. Frazer şi P. O'Neil au extins acest tip de copolimerizare la formarea unităţilor biciclice din SO_2 şi 1,5 ciclooctadienă [843].

2.7.2.1 Cinetica ciclocopolimerizării radicalice

Ciclocopolimerizarea este un domeniu modern de cercetare ce trebuie exploatat nu numai în scopul sintezei unor noi compuşi macromoleculari, ci şi pentru acumularea informaţiilor privind reactivitatea monomerilor şi radicalilor prezenţi în procesul de reacţie. Deşi s-au obţinut numeroşi copolimeri cu structură ciclică, pînă în prezent există doar puţine indicaţii cu privire la teoria acestui proces. Situaţia este explicabilă dacă evaluăm dificultăţile ce apar la obţinerea ciclopolimerilor în stare pură şi determinarea şi interpretarea datelor de compoziţie pentru raporturile de reactivitate obţinute.

Se ştie, că relaţia pentru compoziţia copolimerilor rezultaţi din perechi de monomeri vinilici, este:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] \cdot r_1[M_1] + [M_2]}{[M_2] \cdot r_2[M_2] + [M_1]}$$

în care: $r_1 = k_{11}/k_{12}$; $r_2 = k_{22}/k_{21}$. La conversii mici $d[M_1]/d[M_2] = \frac{[m_1]}{[m_2]}$ în care $[m_1]$ şi $[m_2]$ sînt corespunzător concentraţiile unităţilor structurale M_1 şi M_2 din copolimerul format.

Cinetica ciclocopolimerizării simplificate. *Ciclocopolimerizarea simplificată* reprezintă cazul în care ciclizarea este cantitativă deci $k_2 \gg k_{11}[M_1]$. Fiecare radical $M_1^{\cdot}$ format, ciclizează la $M_2^{\cdot}$. Prin urmare, reacţiile de creştere ce se produc într-un sistem conţinînd monomeri dienici şi vinilici pot fi reprezentate schematic prin [153]:

$$\begin{aligned} &M_1^{\cdot} \xrightarrow{k_c} M_2^{\cdot} \\ &M_2^{\cdot} + M_1 \xrightarrow{k_{21}} M_1^{\cdot} \\ &M_2^{\cdot} + M_4 \xrightarrow{k_{24}} M_4^{\cdot} \\ &M_4^{\cdot} + M_1 \xrightarrow{k_{41}} M_1^{\cdot} \\ &M_4^{\cdot} + M_4 \xrightarrow{k_{44}} M_4^{\cdot} \end{aligned} \qquad [2-826]$$

în care M_4 şi $M_4^{\cdot}$ sînt respectiv monomerul şi radicalul monovinilic.

Ecuațiile ce redau dispariția monomerilor și modificarea concentrației radicalilor sînt:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = 2(k_{21}[M_2^{\bullet}] + k_{41}[M_4^{\bullet}])[M_1] \qquad [2-827]$$

$$-\frac{d[M_4]}{dt} = (k_{24}[M_2^{\bullet}] + k_{44}[M_4^{\bullet}])[M_4] \qquad [2-828]$$

$$\frac{d[M_1^{\bullet}]}{dt} = (k_{41}[M_4^{\bullet}] + k_{21}[M_2^{\bullet}])[M_1] - k_c[M_1^{\bullet}] \qquad [2-829]$$

$$\frac{d[M_4]}{dt} = k_{24}[M_2^{\bullet}][M_4] - k_{41}[M_4^{\bullet}][M_1] \qquad [2-830]$$

$$\frac{d[M_2]}{dt} = k_c[M_1^{\bullet}] - k_{21}[M_2^{\bullet}][M_1] - k_{24}[M_2^{\bullet}][M_4] = 0 \qquad [2-831]$$

La conversii mici, plecînd de la presupunerile stării staționare, se obține valoarea $M_4^{\bullet}$ în funcție de $M_2^{\bullet}$ și substituind-o în ecuațiile [2—830] și [2—831] după simplificări, rezultă:

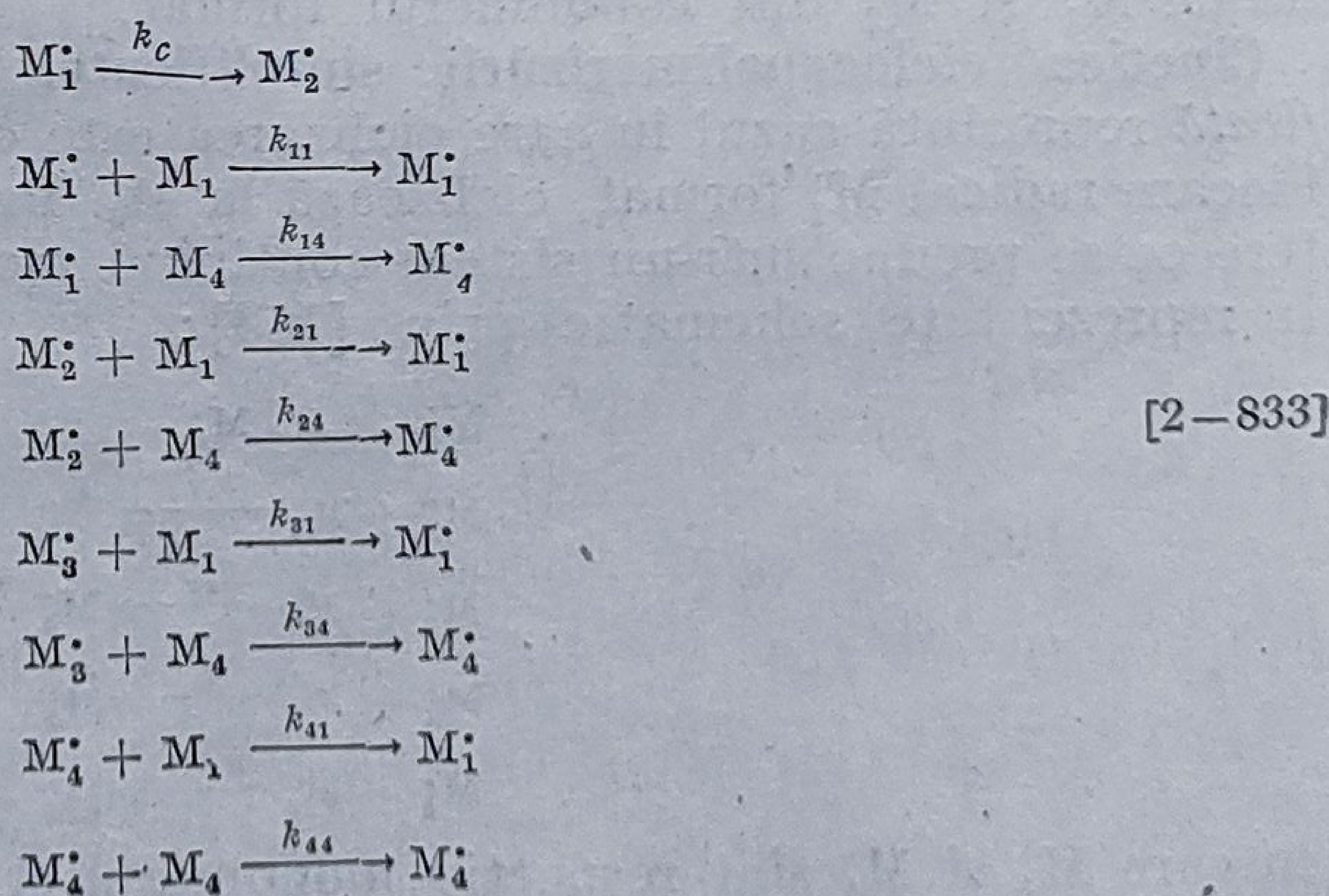
$$\frac{d[m_1]}{d[m_4]} = \frac{[M_1]r_2[M_1] + [M_4]}{[M_4]r_4[M_4] + [M_1]} \qquad [2-832]$$

unde: $r_2 = k_{21}/k_{24}$ și $r_4 = k_{44}/k_{41}$. Ecuația obținută are deci aceeași formă cu cea a copolimerizării vinilice.

Cinetica cazului general de ciclocopolimerizare [153, 844]. Adesea, ciclocopolimerizarea diolefinelor neconjugate cu monomeri vinilici conduce la polimeri caracterizați prin grade mai mari de nesaturare reziduală, sau la unități ramificate și reticulate mai numeroase ca în cazul homociclopolimerizării.

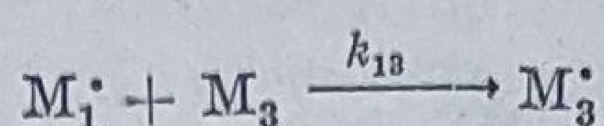
Calculele cinetice ale ciclopolimerizării se referă la o schemă de reacție complicată, conținînd reacțiile de creștere ale homopolimerizării diolefinei neconjugate, reprezentate prin ecuațiile [2—778] la care se adaugă cele pe care le implică monomerul monovinilic și macroradicalul său. Interesează deci în acest caz reacțiile:

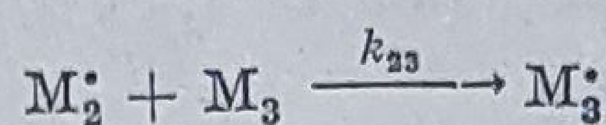
Creșterea lanțului:

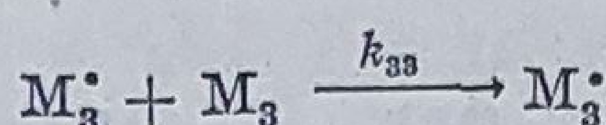


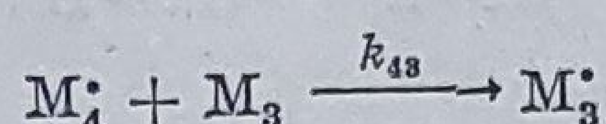
$$M_1^{\bullet} \xrightarrow{k_c} M_2^{\bullet}$$
$$M_1^{\bullet} + M_1 \xrightarrow{k_{11}} M_1^{\bullet}$$
$$M_1^{\bullet} + M_4 \xrightarrow{k_{14}} M_4^{\bullet}$$
$$M_2^{\bullet} + M_1 \xrightarrow{k_{21}} M_1^{\bullet}$$
$$M_2^{\bullet} + M_4 \xrightarrow{k_{24}} M_4^{\bullet} \qquad [2-833]$$
$$M_3^{\bullet} + M_1 \xrightarrow{k_{31}} M_1^{\bullet}$$
$$M_3^{\bullet} + M_4 \xrightarrow{k_{34}} M_4^{\bullet}$$
$$M_4^{\bullet} + M_1 \xrightarrow{k_{41}} M_1^{\bullet}$$
$$M_4^{\bullet} + M_4 \xrightarrow{k_{44}} M_4^{\bullet}$$

Recticularea :









Din aceste ecuaţii viteza modificării concentraţiei fiecărui monomer este:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = 2(k_{11}[M_1^\bullet] + k_{21}[M_2^\bullet] + k_{31}[M_3^\bullet] + k_{41}[M_4^\bullet])[M_1] \quad [2-834]$$

$$-\frac{d[M_3]}{dt} = k_{23}[M_2^\bullet] + k_{33}[M_3^\bullet] + k_{43}[M_4^\bullet])[M_3] - (k_{11}[M_1] + k_{14}[M_4])[M_2^\bullet] \quad [2-835]$$

$$-\frac{d[M_4]}{dt} = (k_{14}[M_1^\bullet] + k_{24}[M_2^\bullet] + k_{34}[M_3^\bullet] + k_{44}[M_4^\bullet])[M_4] \quad [2-836]$$

Factorul 2 din ecuaţia [2—834] apare datorită faptului că prin reacţia unei duble legături diolefinice se îndepărtează din sistem două molecule de monomer nesaturat, cea de a doua dublă legătură devenind capătul unei reacţii de ciclizare intramoleculară sau o grupă laterală.

Viteza modificării concentraţiei fiecăruia dintre macroradicali este:

$$\frac{d[M_1^\bullet]}{dt} = (k_{11}[M_1^\bullet] + k_{21}[M_2^\bullet] + k_{31}[M_3^\bullet] + k_{41}[M_4^\bullet])[M_1] - (k_c + k_{11}[M_1] + k_{13}[M_3] + k_{14}[M_4])[M_1^\bullet] \quad [2-837]$$

$$\frac{d[M_2^\bullet]}{dt} = k_c[M_1^\bullet] - (K_{21}[M_1] + k_{23}[M_3] + k_{24}[M_4])[M_2^\bullet] \quad [2-838]$$

$$\frac{d[M_3^\bullet]}{dt} = -(k_{13}[M_1^\bullet] + k_{23}[M_2^\bullet] + k_{33}[M_3^\bullet] + k_{43}[M_4^\bullet])[M_3] - (k_{31}[M_1] + k_{33}[M_3] + k_{34}[M_4])[M_3^\bullet] \quad [2-839]$$

$$\frac{d[M_4^\bullet]}{dt} = (k_{14}[M_1^\bullet] + k_{24}[M_2^\bullet] + k_{34}[M_3^\bullet] + k_{44}[M_4^\bullet])[M_4] - (k_{41}[M_1] + k_{43}[M_3] + k_{44}[M_4])[M_4^\bullet] \quad [2-840]$$

Aplicînd condiţii de staţionaritate, ecuaţiile [2—837]—[2—840] se anulează şi selecţionînd termenii identici se poate scrie:

$$-(k_c + k_{13}[M_3] + k_{14}[M_4][M_1^\bullet] + k_{21}[M_2^\bullet][M_1] + k_{31}[M_3^\bullet])[M_1] = -k_{41}[M_4^\bullet][M_1] \quad [2-841]$$

$$k_c[M_1] - (k_{21}[M_1] + k_{23}[M_3] + k_{24}[M_4])[M_2^\bullet] = 0 \quad [2-842]$$

$$k_{13}[M_1^\bullet][M_3] + k_{23}[M_2^\bullet][M_3] - (k_{31}[M_1] + k_{34}[M_4])[M_3^\bullet] = -k_{43}[M_4^\bullet][M_3] \quad [2-843]$$

[2—841]—[2—843] reprezintă un sistem de patru ecuaţii cu patru necunoscute, dependente, omogene din care se pot calcula concentraţiile respective ale radicalilor.

Pentru rezolvarea ecuaţiei [2—841] se poate scrie membrul drept al ecuaţiei [2—834] ca:

$$(k_{11}[M_1^{\cdot}] + k_{21}[M_2^{\cdot}] + k_{31}[M_3^{\cdot}] + k_{41}[M_4^{\cdot}])[M_1] = (k_c + k_{11}[M_1] + k_{13}[M_3] + k_{14}[M_4])[M_1^{\cdot}]$$

care înlocuită în [2—834] dă:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = 2(k_c + k_{11}[M_1] + k_{13}[M_3] + k_{14}[M_4])[M_1^{\cdot}]$$

$$\frac{d[M_3]}{dt} = (k_{31}[M_1] + k_{33}[M_3] + k_{34}[M_4])[M_3^{\cdot}] - (k_{11}[M_1] + k_{13}[M_3] + k_{14}[M_4])[M_1]$$

$$\frac{d[M_4]}{dt} = (k_{41}[M_1] + k_{43}[M_3] + k_{44}[M_4])[M_4^{\cdot}]$$

Viteza relativă a modificării concentraţiilor $[M_1]$, $[M_3]$, $M_4]$ în sistem este:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_3]} = \frac{2(k_c + k_{11}[M_1] + k_{13}[M_3] + k_{14}[M_4][M_1^{\cdot}]}{(k_{31}[M_1] + k_{33}[M_3] + k_{34}[M_4])[M_3] - (k_{11}[M_1] + k_{13}[M_3] + k_{14}[M_4])[M_1]}$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_3]} = \frac{2(k_c + k_{11}[M_1] + k_{13}[M_3] + k_{14}[M_4])[M_1^{\cdot}]}{(k_{41}[M_1] + k_{43}[M_3] + k_{44}[M_4])[M_4^{\cdot}]} \quad [2-844]$$

Ecuaţiile obţinute descriu dispariţia dublelor legături în acest sistem. Ele pot fi modificate în aşa fel încît să reflecte viteza relativă a formării unităţilor structurale M_1, M_3 şi M_4 în copolimer. În acest caz va dispare în primul rînd factorul 2, întrucît reacţia unei legături duble aparţinînd lui M_1 va determina introducerea în lanţ a unui rest diolefinic întreg, ciclizat sau neciclizat. În continuare se impune obţinerea expresiilor pentru $M_1^{\cdot}$ şi $M_3^{\cdot}$ în funcţie de M_4, deci concentraţiile respective ale radicalilor vor fi excluse din calcul. Expresiile determinanţilor pentru $[M_1^{\cdot}]$ şi $[M_3^{\cdot}]$ în funcţie de $[M_4^{\cdot}]$ se pot deduce din ecuaţiile [2—841]—[2—843] şi sînt de forma:

$$[M_1] = \frac{\begin{vmatrix} -k_{41}[M_4^{\cdot}][M_1] & k_{21}[M_1] & k_{31}[M_1] \\ 0 & -(k_{21}[M_1] + k_{23}[M_3] + k_{24}[M_4]) & 0 \\ -k_{43}[M_4^{\cdot}][M_3] & k_{23}[M_3] & (k_{31}[M_1] + k_{34}[M_4]) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} -(k_c + k_{13}[M_3] + k_{14}[M_4]) & k_{21}[M_1] & k_{32}[M_2] \\ k_c & -(k_{21}[M_1] + k_{23}[M_3] + k_{24}[M_4]) & 0 \\ k_{13}[M_3] & k_{23}[M_3] & -(k_{31}[M_1] - k_{34}[M_4]) \end{vmatrix}} \quad [2-846]$$

$$[M_3] = \frac{\begin{vmatrix} -(k_c + k_{13}[M_3] + k_{14}[M_4]) & k_{21}[M_1] & -k_{41}[M_4][M_4^{\cdot}] \\ k_c & -(k_{21}[M_1] + k_{23}[M_3] + k_{24}[M_4]) & 0 \\ k_{13}[M_3] & k_{23}[M_3] & -k_{43}[M_3][M_4^{\cdot}] \end{vmatrix}}{D_4} \quad [2-847]$$

unde D_4 este acelaşi numitor ca şi în expresia $[M_1]$.

Se impune în continuare introducerea rapoartelor de reactivitate. Considerînd constantele vitezelor de homopolimerizare k_{11}, k_{33} şi k_{44}, iar deciclizarea radicalului $[M_2^{\bullet}]k_{21}$ şi împărţind numărătorul şi numitorul determinanţilor prin aceşti parametri, rezultă:

$$[M_1^{\bullet}] = \frac{k_{44}[M_1][M_4]}{D_4' k_{11}} (\gamma_1\delta_1[M_1] + \gamma_1\delta_3[M_3] + \gamma_4\delta_1[M_4])([M_1] + \beta_3[M_3] + \beta_4[M_4]) \quad [2-848]$$

$$[M_3^{\bullet}] = \frac{-k_{44}[M_3][M_4^{\bullet}]}{D_4' k_{33}} \Big[\alpha_c(\beta_3\delta_1[M_1] + \beta_3\delta_3[M_3] + \beta_4\delta_3[M_4]) + ([M_1] + \beta_3[M_3]) + \\ + \beta_4[M_4](\alpha_3\delta_1[M_1] + \alpha_3\delta_3[M_3] + \alpha_4\delta_3[M_4])\Big] \quad [2-849]$$

unde: $\alpha_c = \frac{k_c}{k_{11}}$; $\alpha_3 = \frac{k_{13}}{k_{11}}$; $\alpha_4 = \frac{k_{14}}{k_{11}}$; $\beta_3 = \frac{k_{23}}{k_{21}}$; $\beta_4 = \frac{k_{24}}{k_{21}}$;

$$\gamma_1 = k_{31}/k_{33}; \; \gamma_2 = k_{41}/k_{44} \quad \text{şi} \quad \delta_3 = k_{43}/k_{44}$$

D_4' — numitorul determinanţilor împărţit prin produsul constantelor de forma:

$$D_4' = \frac{[M_4]}{k_{44}} = [(\alpha_4\gamma_1[M_1] + \alpha_3\gamma_4[M_3] + \alpha_4\gamma_4[M_4]) + ([M_1] + \beta_3[M_3]) + \beta_4[M_4] + \\ + \alpha_c(\beta_4\gamma_1[M_1] + \beta_3\gamma_4[M_3] + \beta_4\gamma_4[M_4]) \quad [2-850]$$

Substituind [2—850] în [2—848] şi [2—849], iar expresiile rezultate pentru $[M_1^{\bullet}]$ şi $[M_3^{\bullet}]$ în ecuaţiile [2—844] şi [2—845], rezultă:

$$d[m_1] : d[m_3] : d[m_4] :$$

$$[M_1](\alpha_c + [M_1] + \alpha_3[M_3] + \alpha_4[M_4]A.B :$$

$$-[M_3](\gamma_1[M_1] + [M_3] + \gamma_4[M_4])[\alpha_c(\beta_3\gamma_1[M_1] + \beta_3\delta_3[M_3] + \beta_4\delta_3[M_4] + B\cdot C] -$$

$$-[M_1]([M_1] + \alpha_3[M_3] + \alpha_4[M_4]) \; A\cdot B :$$

$$[M_4](\delta_1[M_1] + \delta_3[M_3] + [M_4])(\alpha_4\gamma_1[M_1] + \alpha_3\gamma_4[M_3] + \alpha_4\gamma_4[M_4])B + \alpha_c(\beta_4\gamma_1[M_1] + \\ + \beta_3\gamma_4[M_3] + \beta_4\gamma_4[M_4]) \quad [2-851]$$

unde

$$A = \gamma_1\delta_1[M_1] + \gamma_1\delta_3[M_3] + \gamma_4\delta_1[M_4]$$

$$B = [M_1] + \beta_3[M_3] + \beta_4[M_4]$$

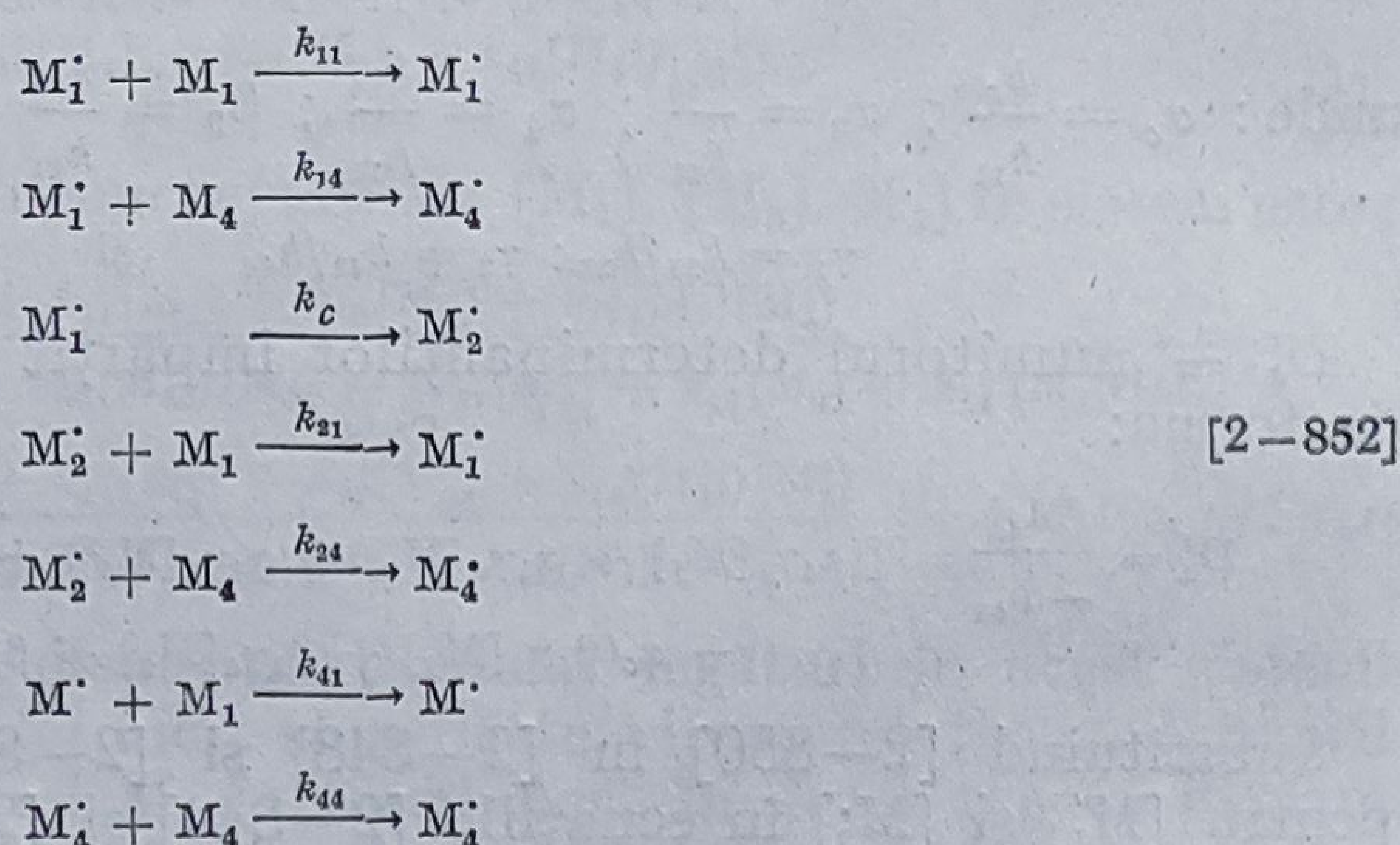
$$C = \alpha_3\delta_1[M_1] + \alpha_3\delta_3[M_3] + \alpha_4\delta_3[M_4]$$

Aceste expresii, reprezintă relaţiile cele mai generale de compoziţie pentru ciclocopolimerizarea diolefinelor simetrice neconjugate cu monomeri vinilici. Ele explică cantitativ formarea unităţilor ciclice şi unităţilor neciclizate luînd în considerare şi reacţiile dublelor legături laterale cu macroradicalii din sistem.

Expresii cinetice aproximative. Cazul general descris mai sus este prea complicat spre a permite utilizarea datelor experimentale privind rapoarturile relative de reactivitate (cu un grad avansat de acurateţe) fapt ce a condus la stabilirea unor ecuaţii aproximative.

Una dintre cele mai utile aproximări consideră că în stadiile incipiente ale reacției copolimerul reprezintă o fracție mică comparativ cu întregul sistem de reacție. Deci legăturile duble laterale formate prin reacțiile caracterizate prin constantele k_{11} și k_{14} reprezintă o proporție redusă din totalul legăturilor duble disponibile pentru reacție. Astfel se apreciază că viteza de reacție a radicalilor cu M_3 este mică, datorită concentrației scăzute în M_3 și că ea poate fi neglijată. Reacțiile ulterioare ale lui $M_3^{\cdot}$ cu monomerul său M_3 pot fi de asemenea ignorată (Cinetica homociclizării în aceleași condiții a fost deja discutată în paragraful anterior).

J. Rovers și G. Smets [832] consideră că principalele reacții de creștere în acest caz sînt:



$$\begin{aligned} M_1^{\cdot} + M_1 &\xrightarrow{k_{11}} M_1^{\cdot} \\ M_1^{\cdot} + M_4 &\xrightarrow{k_{14}} M_4^{\cdot} \\ M_1^{\cdot} &\xrightarrow{k_c} M_2^{\cdot} \\ M_2^{\cdot} + M_1 &\xrightarrow{k_{21}} M_1^{\cdot} \\ M_2^{\cdot} + M_4 &\xrightarrow{k_{24}} M_4^{\cdot} \\ M^{\cdot} + M_1 &\xrightarrow{k_{41}} M^{\cdot} \\ M_4^{\cdot} + M_4 &\xrightarrow{k_{44}} M_4^{\cdot} \end{aligned} \qquad [2-852]$$

Viteza de dispariție a monomerilor e dată de relația:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = 2(k_{11}[M_1][M_1^{\cdot}] + k_{21}[M_1][M_2^{\cdot}] + k_{41}[M_4^{\cdot}][M_1])$$

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = 2(k_{11}[M_1^{\cdot}] + k_{21}[M_2^{\cdot}] + k_{41}[M_4^{\cdot}])[M_1] \qquad [2-853]$$

$$-\frac{d[M_4]}{dt} = (k_{14}[M_1^{\cdot}] + k_{24}[M_2^{\cdot}] + k_{44}[M_4^{\cdot}])[M_4] \qquad [2-854]$$

În condițiile regimului staționar se obțin expresiile pentru $[M_2^{\cdot}]$ și $[M_4^{\cdot}]$:

$$[M_2^{\cdot}] = \frac{k_c[M_1^{\cdot}]}{k_{21}[M_1] + k_{24}[M_4]}$$

$$[M_4^{\cdot}] = \frac{[M_4^{\cdot}][M_4]}{k_{41}[M_1]} k_{14} + \frac{k_{24}k_c}{k_{21}[M_1] + k_{24}[M_4]}$$

Vitezele relative de dispariție $[M_1] - [M_4]$ pot fi scrise:

$$-\frac{d[m_1]}{d[m_4]} = \frac{[M_1]}{[M_4]} \cdot \frac{\gamma_1[M_1] + [M_4] + k_c}{\gamma_4[M_4] + [M_1] + k_c'(r_4[M_4] + [M_1])/(r_2[M_1] + [M_4])} \qquad [2-855]$$

unde: $r_1 = k_{11}/k_{14}$; $r_2 = k_{21}/k_{24}$; $r_4 = k_{44}/k_{41}$; $k_c = \frac{k_c}{k_{11}}$; $k_c' = \frac{k_c}{k_{14}}$.

Cînd k_c şi k_c' au valori mari în comparaţie cu $r_1[M_1] + [M_4]$ şi $r_4[M_4] + [M_1]$ ecuaţia [2—855] se reduce la [2—832].

W. E. Gibbs şi R. M. Mc. Henry [844] iau de asemenea în consideraţie o aproximare în care reacţiile radicalilor cu M_3 au viteze mici, exprimînd că:

$$\begin{gathered} d[m_1] : d[m_3] : d[m_4] : \\ [M_1]([M_1] + \alpha_c + \alpha_4[M_4]) : \\ -[M_1]([M_1] + \alpha_4[M_4]) : \\ [M_4]([M_1] + [M_4]/\delta_1)(\alpha_4 + \alpha_c/([M_1]/\beta_4 + [M_4]) \end{gathered} \qquad [2-856]$$

Relaţia pentru $d[m_1]/d[m_4]$ poate fi rearanjată după expresia lui Rowers-Smets:

$$\frac{d[m_1]}{d[m_4]} = \frac{[M_1]}{[M_4]} \cdot \frac{[M_1] + \alpha_c + \alpha_4[M_4]}{\alpha_4([M_1] + [M_4]/\delta_1) + \alpha_c([M_1] + [M_4])/\delta_1([M_4] + [M_1])} \qquad [2-857]$$

α_c, α_4, δ_1 şi β_4 au semnificaţiile amintite.

Cînd α_c devine mare comparativ cu $[M_1] + \alpha_4[M_4]$ şi $\alpha_4([M_1] + [M_4]/\delta_1)$ ecuaţia [2—857] se reduce la [2—832].

S-au dedus de asemenea relaţii pentru evaluarea rapoartelor $d[m_1]/d[m_c]$ şi $d[m_4]/d[m_c]$ unde $[m_c]$ este concentraţia unităţilor ciclizate în polimer:

$$\frac{d[m_1]}{d[m_c]} = 1 + \frac{[M_1]}{k_c} + \frac{[M_4]}{k_c} \qquad [2-858]$$

$$\frac{d[m_4]}{d[m_c]} = [M_4]\left(1 + r_4\frac{[M_4]}{[M_1]}\right)\left(\frac{1}{k_c'} + \frac{1}{r_2[M_1] + [M_4]}\right) \qquad [2-859]$$

Cînd gradul de ciclizare al diolefinei nu este afectat de prezenţa comonomerului $(k_{14} \to 0)$ ecuaţia [2—859] poate fi simplificată:

$$\frac{d[m_1]}{d[m_4]} = \frac{[M_1]}{[M_4]} \cdot \frac{r_2[M_1] + [M_4]}{r_4[M_4] + [M_1]}\left(1 + \frac{[M_1]}{k_c}\right) \qquad [2-860]$$

$$\frac{d[m_1]}{d[m_c]} = 1 + \frac{[M_1]}{k_c} \qquad [2-861]$$

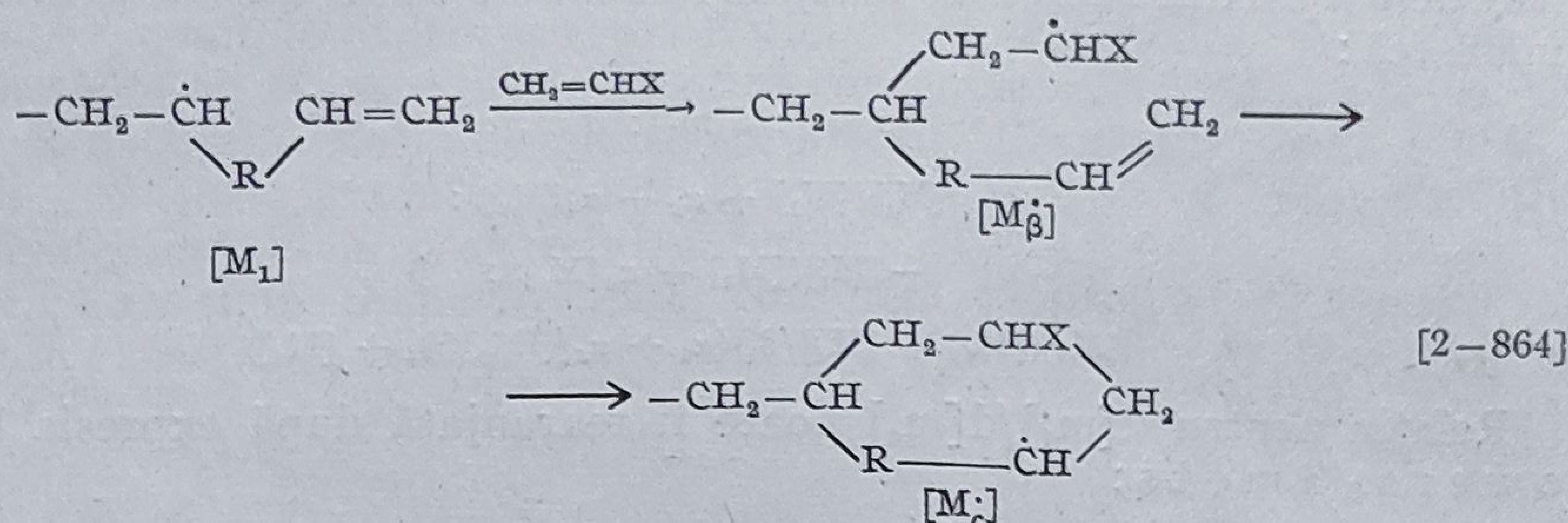
$$\frac{d[m_4]}{d[m_c]} = \frac{[M_4]}{[M_1]} \cdot \frac{r_4[M_4] + [M_1]}{r_2[M_1] + [M_4]} \qquad [2-862]$$

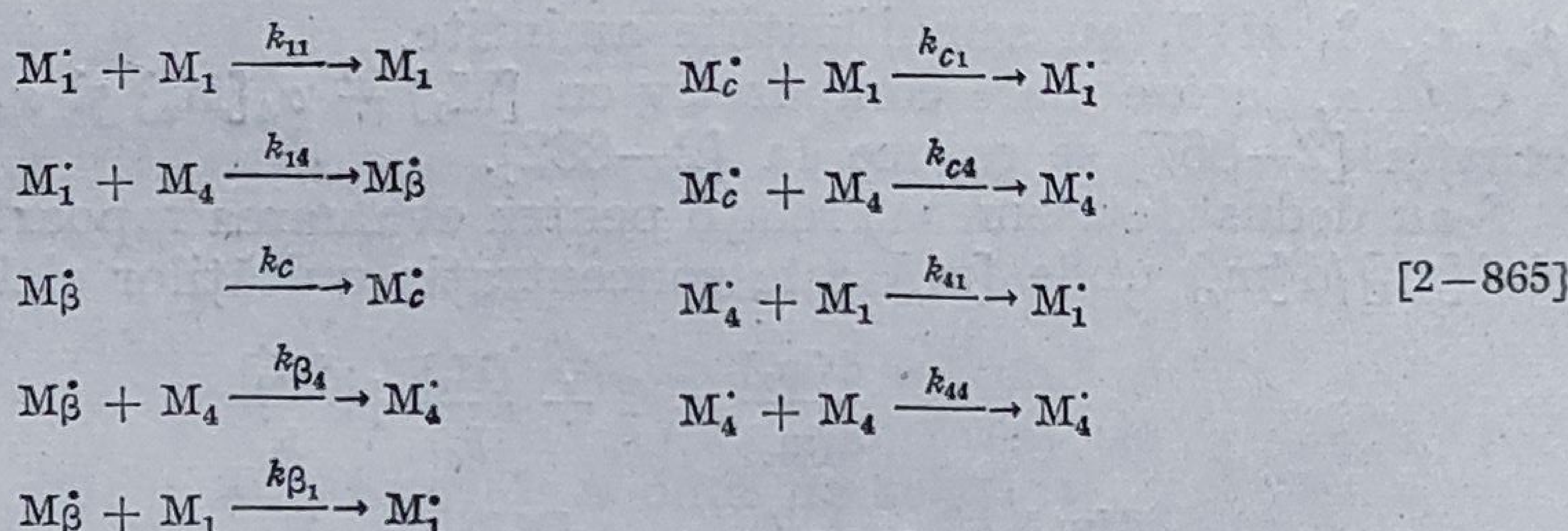
făcînd notaţiile: $\frac{d[m_1]}{d[m_4]} = \rho$; $\frac{[M_1]}{[M_4]} = R$ şi $\frac{d[m_c]}{d[m_4]} = \Delta$, rezultă:

$$\frac{1}{R}\left(1 + \frac{\rho}{1 + [M_1]/k_c} - 1\right) = r_2 - r_4\left(\frac{\rho}{R^2(1 + [M_1]/k_c)}\right) \qquad [2-863]$$

Cinetica ciclopolimerizării diolefinelor 1,4. Semnificativă în acest caz este ciclocopolimerizarea unor diolefine ca divinileterul, divinilsulfura, divinilsulfona, şi 1,4 pentadiena cu monomeri vinilici. S-a arătat deja că radicalii formaţi iniţial din aceste diolefine nu sînt capabili să ciclizeze căci

ar conduce la cicluri instabile, de patru termeni. Totuşi prin introducerea unei noi unităţi monomere de tip M_1 sau M_4 procesul se desfăşoară prin intermediul ciclurilor de şase termeni:





[2–864]

Reacţiile de creştere posibile sînt:

$$M_1^{\cdot} + M_1 \xrightarrow{k_{11}} M_1^{\cdot} \qquad M_c^{\cdot} + M_1 \xrightarrow{k_{c1}} M_1^{\cdot}$$

$$M_1^{\cdot} + M_4 \xrightarrow{k_{14}} M_\beta^{\cdot} \qquad M_c^{\cdot} + M_4 \xrightarrow{k_{c4}} M_4^{\cdot}$$

$$M_\beta^{\cdot} \xrightarrow{k_c} M_c^{\cdot} \qquad M_4^{\cdot} + M_1 \xrightarrow{k_{41}} M_1^{\cdot} \qquad [2\text{–}865]$$

$$M_\beta^{\cdot} + M_4 \xrightarrow{k_{\beta 4}} M_4^{\cdot} \qquad M_4^{\cdot} + M_4 \xrightarrow{k_{44}} M_4^{\cdot}$$

$$M_\beta^{\cdot} + M_1 \xrightarrow{k_{\beta 1}} M_1^{\cdot}$$

În descrierea cinetică a acestui proces se pleacă de la presupunerea că radicalul rezultat prin interacţiunea $M_1^{\cdot} + M_1$ nu este capabil de ciclizare, iar dispariţia nesaturării grupelor laterale prin reacţii cu radicalii nu este importantă pentru compoziţia copolimerului format. Viteza de consum a monomerilor poate fi exprimată prin:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = 2(k_{11}[M_1^{\cdot}] + k_{\beta 1}[M_\beta^{\cdot}] + k_{c1}[M_c^{\cdot}] + k_{41}[M_4^{\cdot}])[M_1] \qquad [2\text{–}866]$$

$$-\frac{d[M_4]}{dt} = (k_{14}[M_1^{\cdot}] + k_{\beta 4}[M_\beta^{\cdot}] + k_{c4}[M_c^{\cdot}] + k_{44}[M_4^{\cdot}])[M_4] \qquad [2\text{–}867]$$

Vitezele de modificare a concentraţiei radicalilor sînt:

$$\frac{d[M_1^{\cdot}]}{dt} = -k_{14}[M_1^{\cdot}][M_4] + (k_{\beta 1}[M_\beta^{\cdot}] + k_{c1}[M_c^{\cdot}] + k_{41}[M_4^{\cdot}])[M_1]$$

$$\frac{d[M_4^{\cdot}]}{dt} = [M_4](k_{\beta 4}[M_\beta^{\cdot}] + k_{c4}[M_c^{\cdot}] - k_{41}[M_4^{\cdot}])[M_1]$$

$$\frac{d[M_c^{\cdot}]}{dt} = k_c[M_\beta^{\cdot}] - (k_{c1}[M_c^{\cdot}] + k_{c4}[M_c^{\cdot}])[M_4]$$

Plecînd de la aceste ecuații și admițînd starea staționară se găsesc expresiile $M_1^{\cdot}$, $M_{\beta}^{\cdot}$ și $M_4^{\cdot}$ în funcție de $M_c^{\cdot}$:

$$[M_1^{\cdot}] = ([M_c^{\cdot}]/k_{14}[M_4]k_c)(k_{c1}[M_1] + k_{c4}[M_4])(k_{\beta 1}[M_1] + k_{\beta 4}[M_4] + k_c)$$
$$[M_4^{\cdot}] = ([M_c^{\cdot}]/k_{41}[M_1/k_c)\left[k_{c4}[M_4]k_c + k_{\beta 4}[M_4](k_{c1}[M_1] + k_{c4}[M_4])\right]$$
$$[M_{\beta}^{\cdot}] = ([M_c^{\cdot}]/k_c)(k_{c1}[M_1] + k_{c4}[M_4])$$

Înlocuind aceste expresii în ecuațiile referitoare la calculul $-d[M_1]/dt$ și $-d[M_4]/dt$ și împărțind primul raport prin ultimul, după simplificările posibile, rezultă:

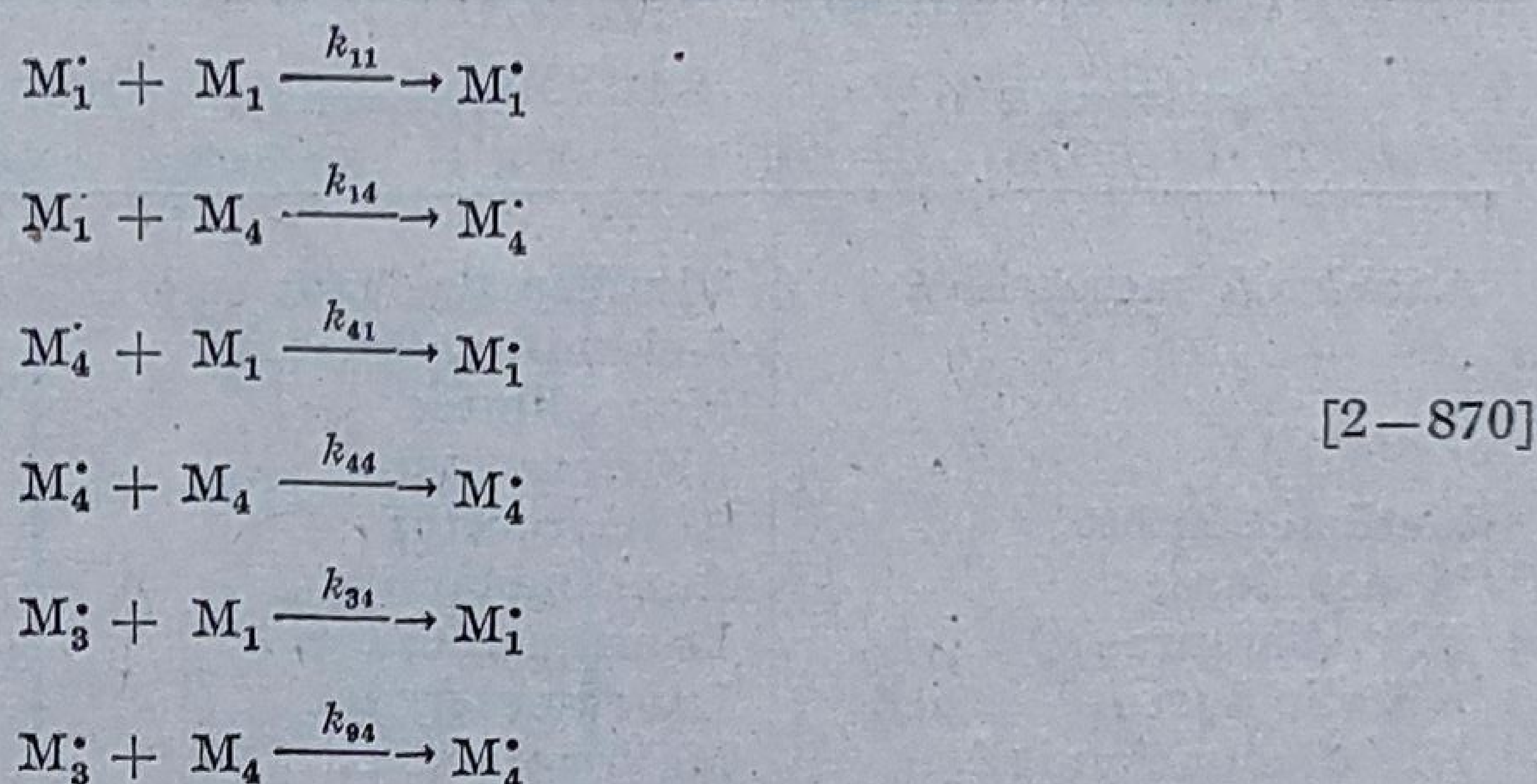
$$\frac{d[m_1]}{d[m_4]} = \frac{1 + r_1[M_1]/[M_4][1/[M_4] + a(1 + [M_1]/r_{\beta}[M_4])]}{a[([M_1]/r_{\beta}[M_4] + r_4[M_4]/[M_1] + 2] + (1/[M_4](1 + r_4[M_4]/[M_1]/(1 + r_c[M_1]/[M_4])} \quad [2-868]$$

unde $r_1 = k_{11}/k_{14}$; $r_{\beta} = k_{\beta 4}/k_{\beta 1}$; $r_4 = k_{44}/k_{41}$; $r_c = k_{c1}/k_{c4}$; $a = k_c/k_{\beta 4}$.

Pentru unitățile structurale ciclice se poate deduce similar raportul:

$$\frac{d[m_1]}{d[m_c]} = [(r_1[M_1]/[M_4]) + 1][([M_1]/r_{\beta a}) + ([M_4]/a) + 1] \quad [2-869]$$

Cinetica ciclocopolimerizării diolefinelor neconjugate. O extindere a cazului general se poate face pentru situația în care o diolefină incapabilă de homociclopolimerizare (*m-* sau *p*-divinilbenzenul) copolimerizează totuși cu un monomer monovinilic. În acest caz $k_c = 0$, adică nu se formează radicali ciclici. *Reacțiile de creștere* sînt:



$$M_1^{\cdot} + M_1 \xrightarrow{k_{11}} M_1^{\cdot}$$
$$M_1^{\cdot} + M_4 \xrightarrow{k_{14}} M_4^{\cdot}$$
$$M_4^{\cdot} + M_1 \xrightarrow{k_{41}} M_1^{\cdot}$$
$$M_4^{\cdot} + M_4 \xrightarrow{k_{44}} M_4^{\cdot} \quad [2-870]$$
$$M_3^{\cdot} + M_1 \xrightarrow{k_{31}} M_1^{\cdot}$$
$$M_3^{\cdot} + M_4 \xrightarrow{k_{94}} M_4^{\cdot}$$

Reacții de reticulare:



$$M_1^{\cdot} + M_3 \xrightarrow{k_{13}} M_3^{\cdot}$$
$$M_4^{\cdot} + M_3 \xrightarrow{k_{43}} M_3^{\cdot} \quad [2-871]$$
$$M_3^{\cdot} + M_3 \xrightarrow{k_{33}} M_3^{\cdot}$$

Viteza de formare a lui M_3 este dată de: $k_{11}[M_1^{\cdot}][M_1] + k_{14}[M_1^{\cdot}][M_4]$. Vitezele de apariție a unităților structurale $[m_1]$ și $[m_4]$ în polimer pot fi reprezentate ca:

$$\frac{d[m_1]}{dt} = (k_{11}[M_1^{\cdot}] + k_{31}[M_3^{\cdot}] + k_{41}[M_4^{\cdot}])[M_1] \quad [2-872]$$

$$\frac{d[m_4]}{dt} = (k_{14}[M_1^{\cdot}] + k_{34}[M_3^{\cdot}] + k_{44}[M_4^{\cdot}])[M_4] \quad [2-873]$$

Viteza totală de formare a unităților M_3 în lanțul macromolecular este:

$$\frac{d[M_3]}{dt} = (k_{11}[M_1] + k_{13}[M_3] + k_{14}[M_4])[M_1^{\bullet}] - (k_{13}[M_1^{\bullet}] + k_{33}[M_3^{\bullet}] + k_{43}[M_4^{\bullet}])[M_3] \quad [2-874]$$

Ecuațiile stării staționare sînt:

$$(k_{31}[M_3^{\bullet}] + k_{41}[M_4^{\bullet}])[M_1] = (k_{13}[M_3] + k_{14}[M_4])[M_1^{\bullet}]$$

$$(k_{13}[M_1^{\bullet}] + k_{43}[M_4^{\bullet}])[M_3] = (k_{31}[M_1] + k_{34}[M_4])[M_3^{\bullet}]$$

$$(k_{14}[M_1^{\bullet}] + k_{34}[M_3^{\bullet}])[M_4] = (k_{41}[M_1] + k_{43}[M_3])[M_4^{\bullet}]$$

Acest sistem de ecuații liniare, dependente, omogene, poate fi rezolvat pentru orice concentrație a radicalilor în funcție de celelalte două. Pentru $d[m_1]/d[m_4]$ rezultă:

$$\frac{d[m_1]}{d[m_4]} = \frac{[M_1]([M_1] + \alpha_3[M_3] + \alpha_4[M_4])(\delta_1\gamma_1[M_1] + \gamma_4\delta_4[M_4] + \gamma_1\delta_3[M_3])}{[M_4](\delta_1[M_1] + \delta_3[M_3]) + [M_4](\alpha_4[M_4] + \alpha_3\gamma_4[M_3] + \alpha_4\gamma_4[M_4])} \quad [2-875]$$

unde $\alpha_3 = k_{13}/k_{11}$; $\alpha_4 = k_{14}/k_{11}$; $\gamma_1 = k_{31}/k_{33}$; $\gamma_4 = k_{34}/k_{33}$; $\delta_1 = k_{41}/k_{44}$; $\delta_3 = k_{43}/k_{44}$

Neglijînd reacțiile radicalilor cu M_3 și cele ulterioare ale lui $M_3^{\bullet}$ rezultă:

$$\frac{d[m_1]}{d[m_4]} = \frac{[M_1]}{[M_4]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_4]}{r_4[M_4] + [M_1]} \quad [2-876]$$

Tabela 148

Raporturile reactivităților relative pentru diferite sisteme [153]

Monomerul 1	Monomerul 4	$r_2\left(\frac{k_{31}}{k_{34}}\right)$	$r_4\left(\frac{k_{44}}{k_{41}}\right)$
Anhidridă metacrilică	Vinilbenzilsulfură	0,8	0
	2-cloretilvinileter	6,1	0
	Monoaliluree	28	0
	Alilcloracetat	42	0
Metilmetacrilat	Alilcloracetat	50	0
Monoaliluree	Laurilmetacrilat	—0,22	29,9
NN′ dialiluree	Laurilmetacrilat	—0,12	29,0
NN dialiluree	Laurilmetacrilat	—0,014	58,4
NN dialilmelamină	Metilmetacrilat	—0,015	27,8
	Acrilat de vinil	0,80	1,44
	Acetat de vinil	—0,12	102,3
Dialilbutilfosfat	Dodecilmetacrilat	0,09	18,7
Dialilfenilfosfatoxid	Dodecilmetacrilat	—0,011	10
Dialilftalat	Acetat de vinil	2,0	0,72
	Clorură de vinil	0,2	5,0
Divinileter	Acrilonitril	0,012	0,47
Etilvinileter	Acrilonitril	0,015	0,7
Etinilvinileter	Acrilonitril	0,015	0,7
1,4 Pentadienă	Acrilonitril	0	0,56
1-Hexenă	Acrilonitril	0	12,2
Norbornadienă	Clorură de vinil	0,35	0,74
	Clorură de viniliden	0,08	1,41
	Acrilonitril	0,08	0,67
	Acrilat de etil	0,01	3,05
	Metacrilat de metil	0	10,0

unde $r_1 = k_{11}/k_{14}(= 1/\alpha_4)$; $r_4 = k_{44}/k_{41}(= 1/\delta_1)$, M_1 — reprezentînd concentrația molară a legăturilor duble diolefinice. Datele privind reactivitățile relative — deși încă limitate permit totuși compararea reactivității diferiților radicali față de comonomerii vinilici. Tabela 148 sintetizează asemenea rezultate pentru diferite sisteme.

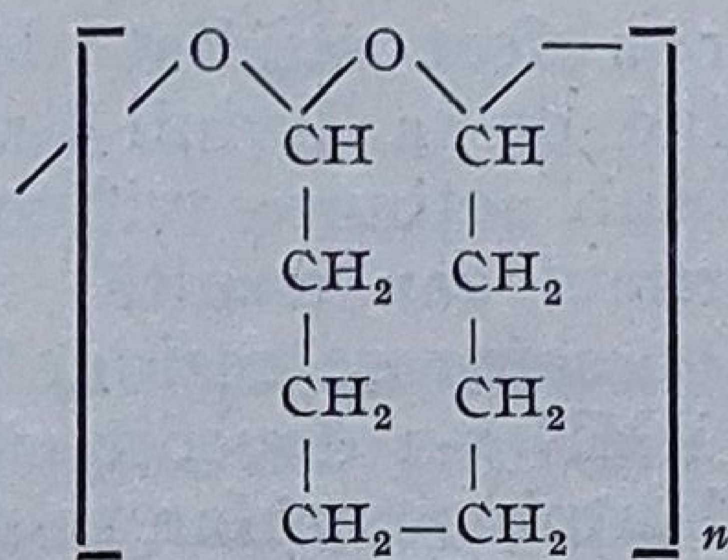
2.7.3. Ciclopolimerizarea ionică

Numărul monomerilor de tip 1,5 sau 1,6 heptadienic cercetați în procesul de ciclopolimerizare ionică este redus. N. D. F i e l d [807] a descris sinteza și ciclopolimerizarea 2,6 difenil, 1,6 heptadienei, prin inițiere cationică, anionică sau de tip Z i e g l e r - N a t t a.

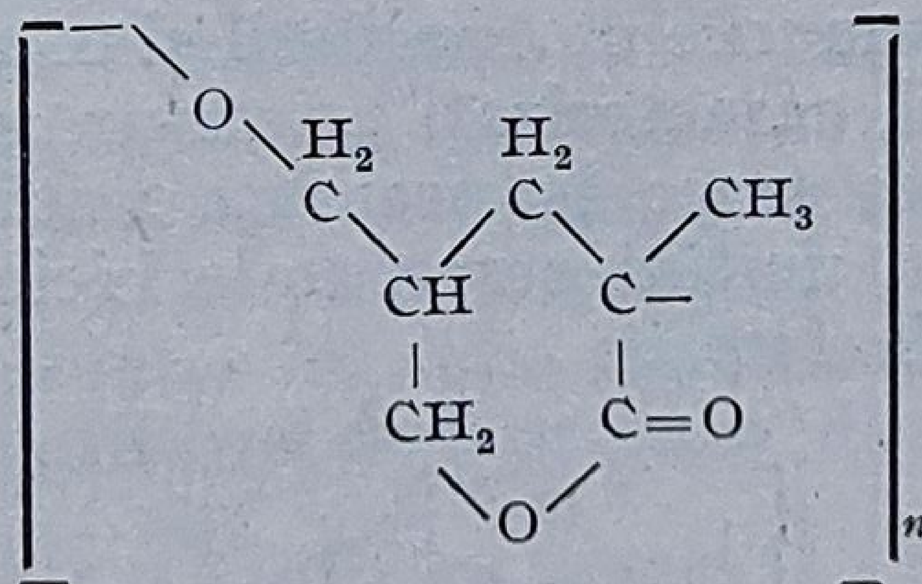
2.7.3.1. Ciclopolimerizarea cationică

Ciclopolimerizarea de tip cationic s-a realizat utilizînd în principal trifluorura de bor drept catalizator, dizolvată în hexan, sulfură de carbon sau sub formă eterată.

J. N. K o r a l și E. N. S m o l i n [845] au studiat polimerizarea aldehidei suberice $OHC(CH_2)_6CHO$, folosind catalizatori specifici activării grupei carbonil, cum ar fi trietilaluminiul sau trifluorura de bor eterată. Polimerul rezultat conține grupe carbonil laterale, libere, avînd unitatea structurală:



Glicidilmetacrilatul copolimerizează cationic cu glicidilacrilatul în prezența trifluorurii de bor eterate, conducînd la produse de reacție cu unități structurale ciclice de tip eter-lactonic [846]:

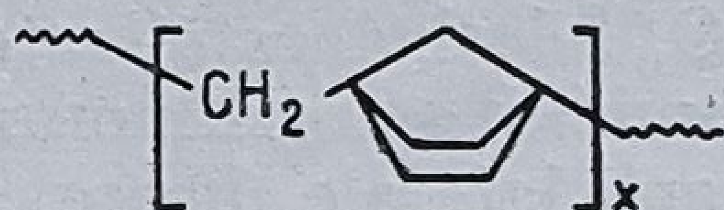


Ciclopolimerizarea s-a condus și cu catalizatori Z i e g l e r - N a t t a în scopul sintezei unor compuși stereoregulați. În prezența amestecului triizo-

butilaluminiu + $TiCl_4$ procesul decurge lent, abia după 4 zile se atinge un randament de 71% polimer.

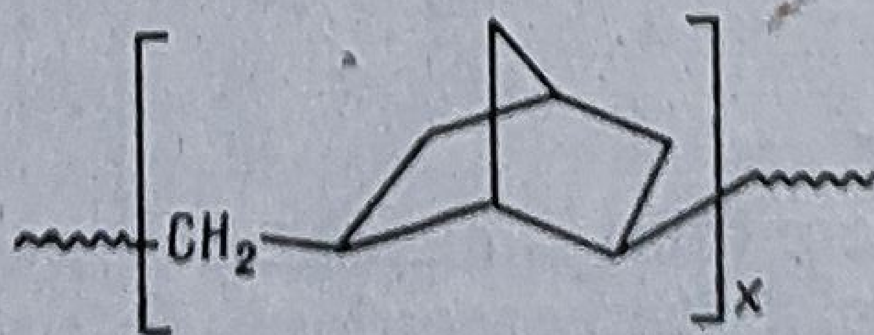
B. K. C. Stim, H. S. Makowski şi Z. W. Wilshinski [847] au obţinut polimeri cristalini din etilenă şi 1,5 hexadienă caracterizaţi printr-un larg spectru de compoziţii, folosind drept catalizator amestecuri de $TiCl_3$, $AlCl_3$ şi trietilaluminiu. Studiile cu raze X au arătat că s-au obţinut microdomenii cristaline pentru toată gama de compoziţii cercetată. S-a conchis că produsele astfel sintetizate constau din blocuri cristalizate de poli (1,5 hexadienă) şi polietenă.

În sisteme cationice s-a reuşit prin *polimerizare transanulară* să se obţină compuşi macromoleculari cu unităţi structurale biciclice. Reacţia constă în transformarea printr-un proces particular de ciclopolimerizare a monomerilor ciclici în unităţi structurale biciclice. Astfel L. E. Ball şi H. J. Harwood [848] au raportat obţinerea unui polimer din 1,4 dimetilenciclohexan în care unităţile structurale reprezintă cicluri de norbornil. Polimerizarea s-a realizat cu trifluorură de bor dizolvată în clorură de metilen la temperaturi de —80 — —20°C. Polimerul se caracterizează prin masă moleculară relativ mică, se dizolvă în solvenţi aromatici, este rezistent la bromurare şi nu se topeşte sub 250°C. Toate dovezile experimentale au confirmat structura poli(metilen 1,4 biciclo [221] heptanică), obţinută printr-un mecanism de creştere inter- intramoleculară. Unitatea structurală poate fi reprezentată ca:



Un monomer asemănător a fost studiat de către G. B. Butler şi M. L. Miles [849]. Pornind de la 1-vinil-4-metilenciclohexan, ei arată că polimerizarea se produce sub acţiunea trifluorurii de bor cît şi a catalizatorilor Ziegler. În primul caz rezultă, cu un randament de 79%, un polimer fuzibil cu slabă nesaturare reziduală, datorită dublei legături vinilice. Prin spectroscopie RMN s-a dovedit că 50% din numărul unităţilor structurale introduse în lanţul molecular, se sintetizează prin mecanism ciclic, reprezentînd metilen [2, 2, 2] biciclooctan, restul sînt unităţi metilenice la care se fixează grupe vinilice laterale.

Formarea structurilor bi- şi triciclice se constată şi la polimerizarea unor catene deschise, dar ramificate (în formă de stea) de tipul trienelor sau tetraenelor. Astfel, bromurile de trialiletil şi tetraalilamoniu s-au transformat în polimeri solubili, caracterizaţi printr-un grad redus de nesaturare [828]. 3-vinil,1,5 hexadiena trece în prezenţa unui catalizator Ziegler într-un polimer solubil cu unităţi structurale biciclice de [2, 2, 1] heptil legate în poziţie, 2, 6, de forma:

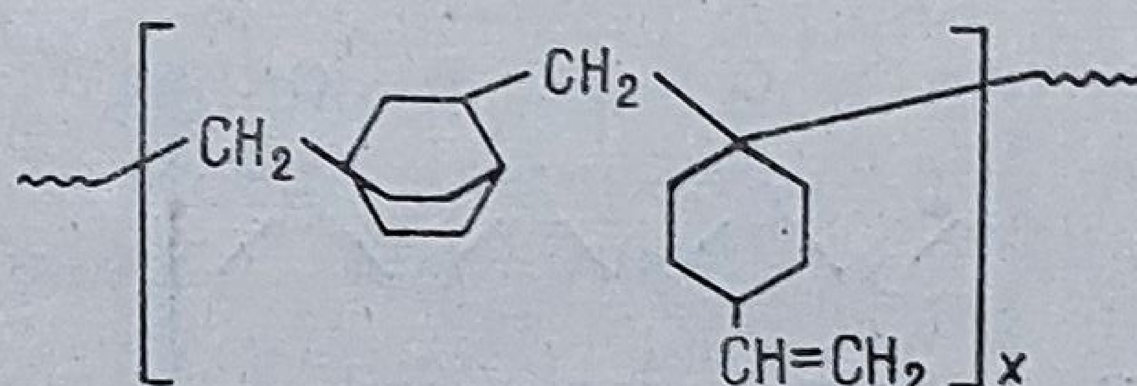


Trialilmetilsilanul s-a polimerizat de asemenea în prezența catalizatorilor Ziegler, conducînd la produse macromoleculare solide, solubile, cu grad redus de nesaturare și alte proprietăți concordante cu cele ale unităților structurale [3, 3, 1] biciclice.

P. J. Graham și colab. [850] au polimerizat 2-carbo-etoxi biciclo [2, 2, 1] hepta-2,5 diena, obținînd polimeri cu masă moleculară mare, solubili saturați, unitățile structurale fiind de tip nortriciclene. Se consideră [772] că asemenea polimerizări transanulare ale bicicloheptadienelor implică activarea legăturilor duble și stabilizarea prin rezonanță a radicalilor în timpul procesului.

R. Reichen și colab. [851] folosind catalizatori Ziegler formați din triizobutilaluminiu și $TiCl_4$ polimerizează *cis, cis*, 1,5 ciclooctadiena obținînd poli(2,6 biciclo [3, 3, 0] octan).

Printr-un mecanism cationic, cu catalizator trifluorură de bor în stare gazoasă, la temperatura de —78 °C s-a polimerizat de asemenea 1-vinilmetilenciclohexanul, care se transformă într-un polimer constituit din unități 1,3 metilenbiciclo [2, 2, 2] octan [843]:



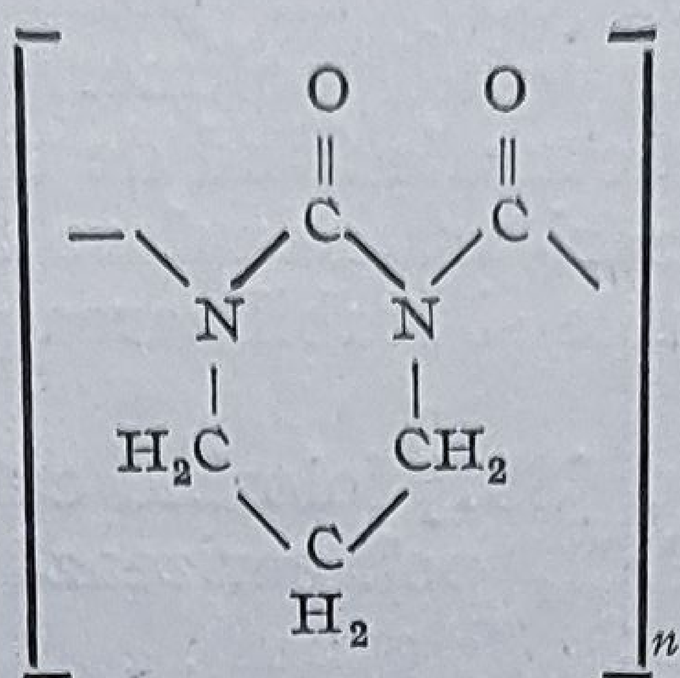
Divinilformalii și acetalii alifatici polimerizează cationic transformîndu-se în polimeri ciclici [852].

2.7.3.2. Ciclopolimerizarea anionică

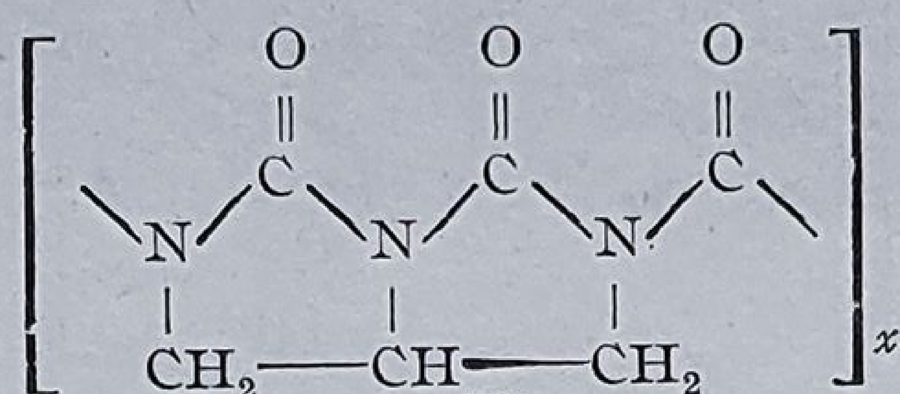
J. F. Jones [803] semnalează primul ciclopolimerizarea de tip anionic în timpul sintezei diacrililmetanului, prin condensarea Claisen a metilvinilcetonei cu acrilatul de etil. Proprietățile polimerului concordă cu ale unui produs rezultînd din ciclopolimerizarea diacrilmetanului. Rezultatele obținute probează că pe măsura formării diacrilmetanului, acesta se polimerizează în prezența anionilor existenți în sistemul de condensare Claisen. Ulterior [853] s-a arătat că polimerul descris de către J. F. Jones este de fapt un copolimer al diacrilmetanului cu metilvinilcetona, existentă în mediul de reacție. Homopolimerul diacrilmetanului a fost ulterior sintetizat [854] în prezența monoxidului de sodiu, drept catalizator la temperatura de —75 °C. Transformarea are loc în proporție de 90% și conduce la un produs galben intens, solubil în apă, dimetilsulfoxid, dimetilacetamidă și dimetilformamidă. El reprezintă de fapt sarea de sodiu a poli (diacrilmetanului).

W. L. Miller și W. B. Black [855] au descris polimerizarea ciclică a trimetilendiizocianatului, în prezența unor catalizatori ca cianură de sodiu în dimetilformamidă sau butillitiu în heptan. Polimerii s-au carac-

terizat prin determinări de solubilitate, analiză termică diferenţială şi termogravimetrică, IR, raze X, măsurători de viscozitate, dovedindu-se structura lor liniară, cristalină, corespunzătoare unor lanţuri constituite din:



Similar s-a condus polimerizarea ciclică anionică a 1,2 diizo şi 1,2,3 triizocianaţilor, care se finalizează cu produse conţinînd grupe carbonilice, atît în ciclu cît şi în afara lui. Plecînd de la propan 1,2,3 triizocianat se obţin unităţi structurale de forma [856]:

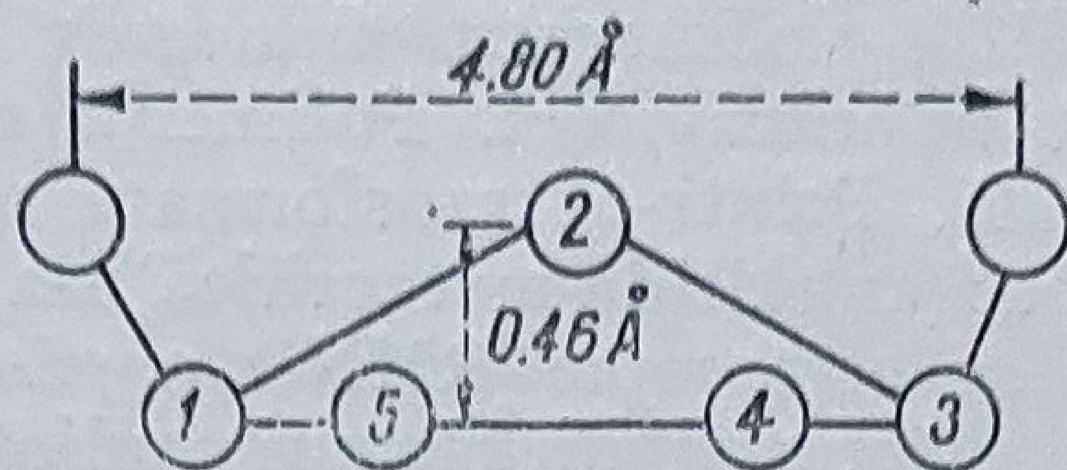


Alte ciclopolimerizări anionice privesc anhidrida glutarică [855, 857—860]. În sfîrşit alt caz interesant este al ciclopolimerizării aldehidei crotonice în prezenţa unei fosfine terţiare [861]. S-a dovedit prin spectroscopie IR prezenţa grupărilor carbonil, eterice, carbonil conjugate, hidroxil şi o oarecare nesaturare reziduală. În baza datelor obţinute s-a tras concluzia că produsul de reacţie este pe de o parte, rezultatul unei polimerizări vinilice şi în acelaşi timp al unei reacţii de ciclizare a grupărilor aldehidice vicinale, laterale. Acest mod de ciclizare a fost semnalat anterior pentru a explica structura diferitelor poliacroleine [862].

2.7.3.3. Ciclopolimerizarea coordinată

Primul exemplu de ciclopolimerizare realizată în prezenţa catalizatorilor Ziegler a fost acela al 1,5 şi 1,6 heptadienei, realizat de către C. S. Marvel şi J. K. Stille [863]. Ambii polimeri sînt solubili, aproape saturaţi, caracterizaţi prin unităţi structurale de ciclopentan şi ciclohexan, structură confirmată ulterior de către H. S. Makowski şi K. C. Skim [864]. Polimerizarea s-a condus în prezenţa catalizatorilor alchilmetalici coordinaţi, modificaţi. Proprietăţile produselor sintetizate au putut fi variate prin modificarea catalizatorului şi modului de preparare, dar ele au avut întotdeauna caracter cristalin, cu densităţi depăşind 1,08 g/cm^3, puncte de topire peste 100 °C şi catene extrem de flexibile. Prin difracţia cu raze X s-a

dovedit că elementul de periodicitate are o lungime de 4,80Å ceea ce corespunde unei structuri liniare de lanț constînd din unități 1-metilen-3-ciclopentil așezate în zig-zag. Se consideră că unitatea structurală a poli(1,5 hexadienei) poate fi reprezentată spațial astfel:



C. S. Marvel și R. G. Woolford [865] au polimerizat dialidimetilsilan folosind un catalizator tip Ziegler — triizobutilaluminiu și $TiCl_4$ în heptan la 30°C. Polimerii au consistență începînd de la cea a uleiurilor vîscoase, pînă la cea caracteristică solidelor, albe, cu puncte ridicate de topire. La temperaturi de 300°C produsul solid se îngălbenește, iar peste 376° rezultă o topitură clară de culoarea chihlimbarului.

G. V. Topkiev și colab. [866] au obținut lichide distilabile, probabil trimeri și tetrameri ciclici prin acțiunea catalizatorului trietilaluminiu — $TiCl_4$ asupra dialildietilsilanului și dialildimetilsilanului. Ei au obținut și produse solide, stabile la temperaturi mai mari de 300°C. Similar au putut fi ciclopolimerizați dialildimetil- și dialildifenilsilanii [867].

2.7.4. Structura lanțului în ciclopolimerizare

Marele avînt al chimiei macromoleculare în domeniul sintezei polimerilor stereoregulați a determinat cercetări și în domeniul ciclopolimerizării. Lucrările lui T. G. Fox și colab. [868] au demonstrat clar că polimerizarea radicalică omogenă a monomerilor vinilici, conducînd la catene cu atomi asimetrici este stereospecifică și depinde de temperatură și de alți factori. Polimerizările radicalice, efectuate la temperaturi scăzute, au condus în special la forme sindiodactice [869, 870]. Într-un studiu al factorilor care influențează stereoregularitatea în timpul polimerizării radicalice a anhidridei metacrilice, W. L. Miller, W. S. Brey și G. B. Butler [871] au observat că în adevăr, apare un control stereochimic și că efectele temperaturii și solvenților asupra acestuia sînt sensibile. Acești autori au realizat conversia poli(anhidridei metacrilice) la poli(metacrilat de metil) prin hidroliză și esterificare cu diazometan care la analiză RMN, a condus la următoarele observații: 1) caracterul izotactic scade puternic cu scăderea temperaturii, iar tendința pentru obținerea acestei forme este mult mai accentuată decît în polimerizarea radicalică obișnuită a metacrilatului de metil; 2) atît caracterul heterotactic cît și sindiotactic cresc cu scăderea temperaturii și de obicei $h > s$.

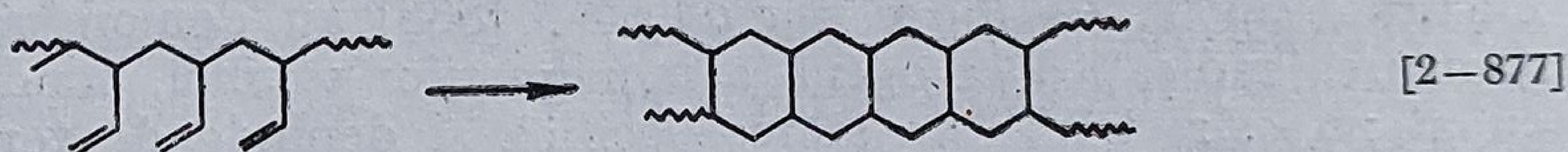
Polimerizarea la 80°C a dat un poli(metacrilat de metil) cu configurație aproape identică cu cea obținută de G. V. D. Thiers și F. A. Bovey [872] din metacrilat de metil la 25°C, prin polimerizare anionică cu *n*-butil litiu.

La temperaturi mai mici, va predomina structura termodinamic mai stabilă, iar cea mai stabilă configuraţie va fi cea în care se reduce la maxim tensiunea în ciclu şi împiedecările sterice ale grupelor învecinate. Se pare că forma heterotactică este favorizată din aceste puncte de vedere.

J. C. H. Hwa [873] a polimerizat anhidrida metacrilică în toluen la $-50\,°C$, prin iradiere în ultraviolet. Polimerul este solubil şi prezintă slabă nesaturare reziduală. Printr-o transformare analoagă asemănătoare cu cea descrisă anterior poli(anhidrida metacrilică) s-a convertit în poli(metacrilat de metil) şi prin spectroscopie RMN s-a găsit că $h = s \geqslant 49\%$ şi $i \leqslant 0{,}02$. Polimerii par a fi formaţi din blocuri sindiotactice şi heterotactice, de diferite lungimi, fără să existe o secvenţă izotactică mai mare de două unităţi. Aceste concluzii au fost ulterior confirmate prin determinarea izotermelor presiune-suprafaţă, măsurate la monostraturi de polimer în benzen şi apă la temperatura de $25\,°C$. Izotermele obţinute, s-au comparat cu modele pentru *polimeri standard izotactici*, *sindiotactici* şi *atactici* [874].

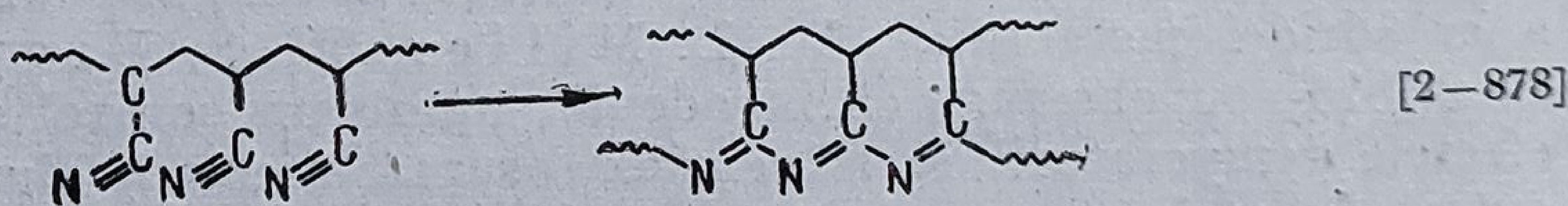
J. Mercier şi G. Smets [875] au studiat polimerizarea radicalică a anhidridei acrilice, identificînd cu ajutorul spectroscopiei IR forme sindio- şi izotactice. Ei au constatat că tendinţa de formare a structurii izotactice, este favorizată la temperaturi mai mari, rezultatele fiind cu totul concordante cu cele înregistrate la polimerizarea anhidridei metacrilice [871].

Prin extinderea principiului ciclopolimerizării a fost de asemenea posibilă sinteza unor noi tipuri structurale aparţinînd *polimerilor scară*. Aceştia se obţin din compuşi macromoleculari liniari, substituiţi, capabili într-un al doilea stadiu să sufere un proces de ciclizare. Astfel, poli(1,2 butadiena) sau poli(3,4 izoprenul) reprezintă polimeri liniari, substituiţi, apţi pentru o asemenea reacţie [876]:



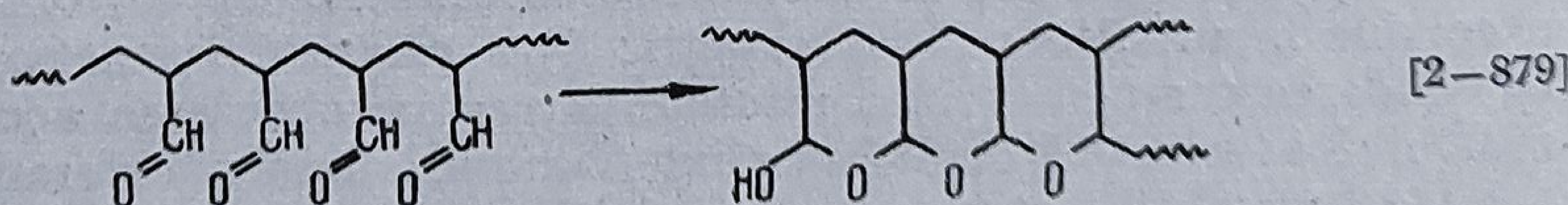
[2–877]

Structuri similare prezintă orlonul negru (produs de transformare termică al poli(acrilonitrilului) şi poliacroleina:



[2–878]

sau

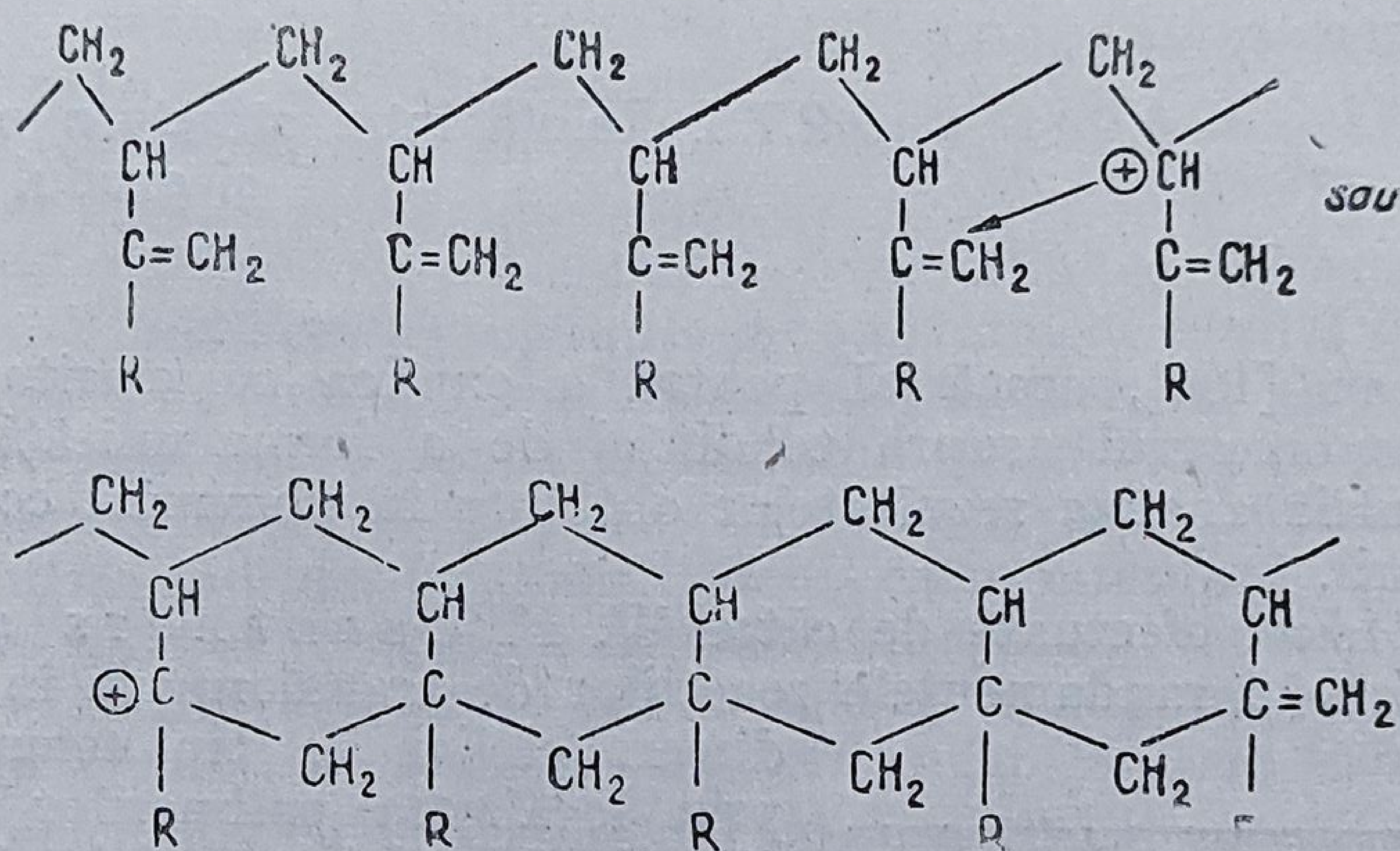


[2–879]

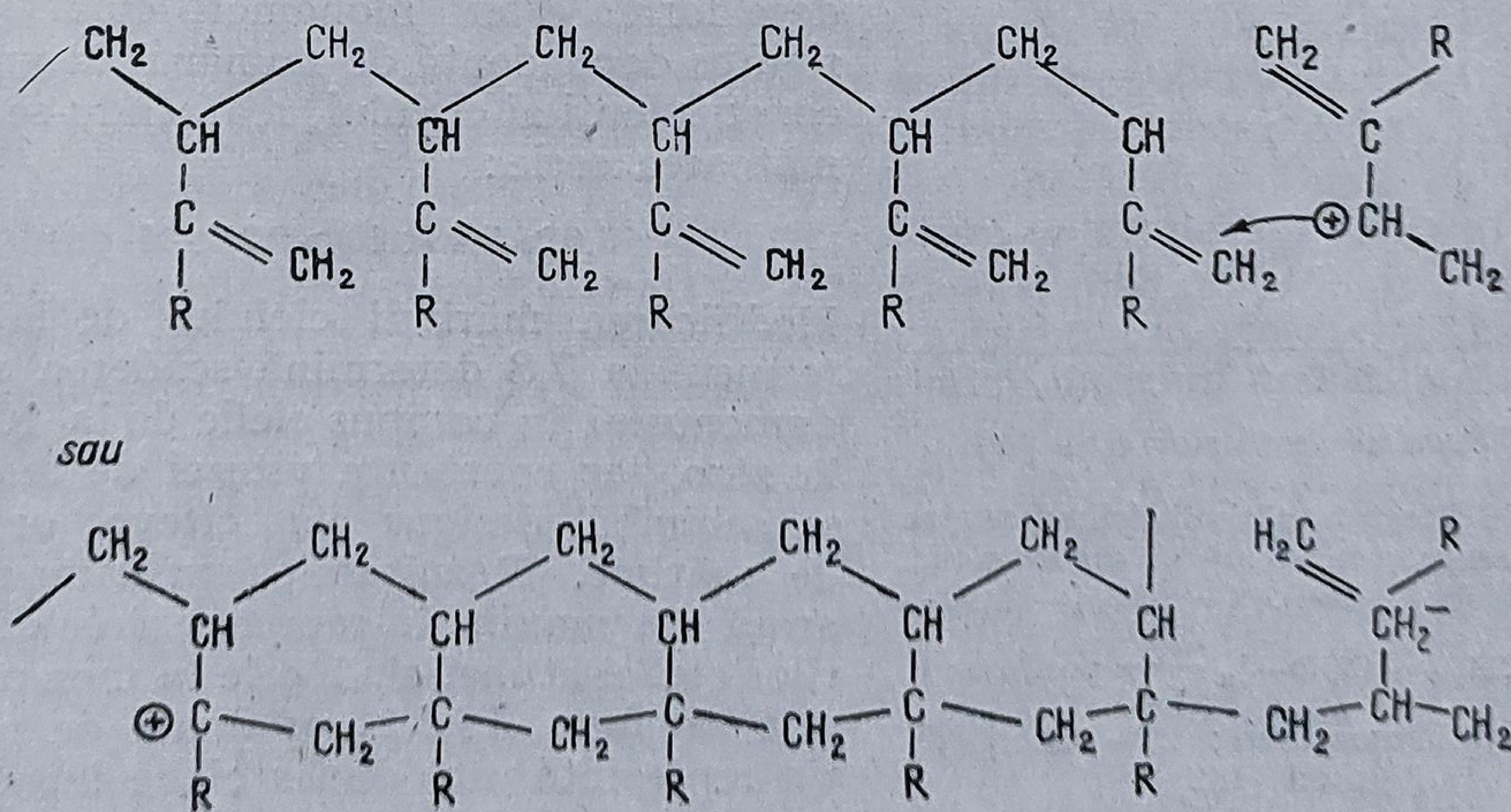
R. J. Angelo [877] şi S. Tocker [878, 879], I. Kösler şi colab. [880], N. G. Gaylord şi colab. [881, 882] au raportat obţinerea unor polimeri cu structură scară pornind de la diferiţi poliizopreni sau de la monomerii corespunzători prelucraţi prin polimerizare cationică [880–882].

N. G. Gaylord și colab. [882] au polimerizat izoprenul, 1, 3 butadiena și 2- clor- 1,3 butadiena în prezența catalizatorilor complecși, constînd din bromură de alchil sau arilmagneziu sau trietil amoniu și $TiCl_4$ în exces. Polimerii obținuți sînt insolubili, probabil reticulați, cu densitate mare și termostabilitate ridicată. Lanțurile acestui polimer sînt formate din cicluri de 6 termeni, saturate, avînd forma unei scări liniare sau spiralate.

Analiza structurală a arătat că acești polimeri conțin segmente liniare 1,4 care izomerizează la forma ciclică în prezența acidului sulfuric. S-au propus două mecanisme pentru explicarea formării polimerilor scară. Întrucît sinteza a decurs într-un mare exces de halogenuri metalice se crede că inițierea se desfășoară cationic, în sensul ciclopolimerizării intramoleculare, realizînd o secvențare a ciclurilor saturate, de 6 termeni, de forma:

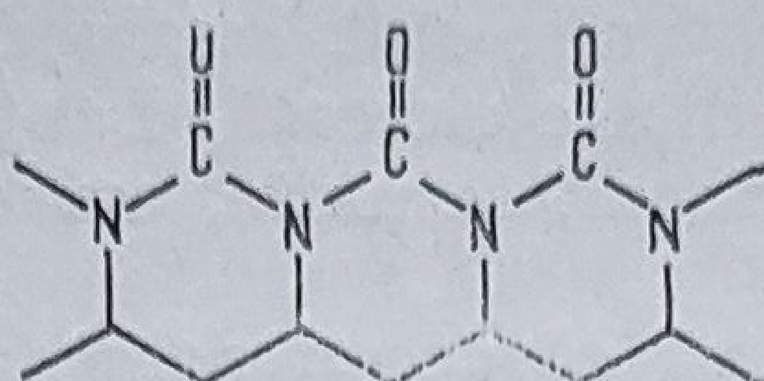


Al doilea mecanism ipotetic implică o reacție de ciclizare inițiată prin atacul centrului activ al unității de monomer, sau al unui lanț în creștere asupra dublei legături laterale a unei macromolecule:



sau

C. G. Overberger și colab. [883, 884] au realizat o polimerizare în două stadii a vinilizocianatului sintetizînd polimeri cu structură tip scară:



În primul stadiu se lucrează în prezența cianurii de sodiu dizolvată în dimetilformamidă la $-55\,°C$, iar în cel de al doilea se introduce AIBN și se ridică temperatura la $80\,°C$.

2.7.5. Relații între structura monomerului și gradul de ciclizare

G. E. Ham [153], arată că pentru a explica cu claritate influența structurii monomerului asupra tendinței de a forma unități structurale ciclice este utilă analiza rezultatelor obținute în domeniul condensării și policondensării.

Studiile clasice, efectuate de către W. H. Carothers și colab. [885, 886] prevăd randamentele reacțiilor de transformare în mono- sau dimeri ciclici de tip esteric, rezultați prin încălzirea polimerilor pe bază de glicoli alchenici și acizi alifatici. Rezultatele înregistrate (Fig. 136) indică formarea ciclurilor de diferite mărimi în aceste serii. Se observă, că ușurința de a forma esteri monomeri ciclici este riguros dependentă de numărul atomilor constituienți ai ciclului, realizîndu-se următoarea serie:

$$5,6 \geqslant 7,8 < 10 > 13 < 15$$

Modificarea mărimii ciclului de la 5,6 termeni la 7,8 determină scăderea randamentului în compus ciclic de la 100% la zero, iar constanta vitezei de reacție se schimbă desigur cu cîteva ordine de mărime. Rezultatele experimentale arată un maxim în randamentele dimerilor ciclici atunci cînd cele în monomeri sînt minime. Astfel, produsul de reacție reprezintă un dimer ciclic începînd

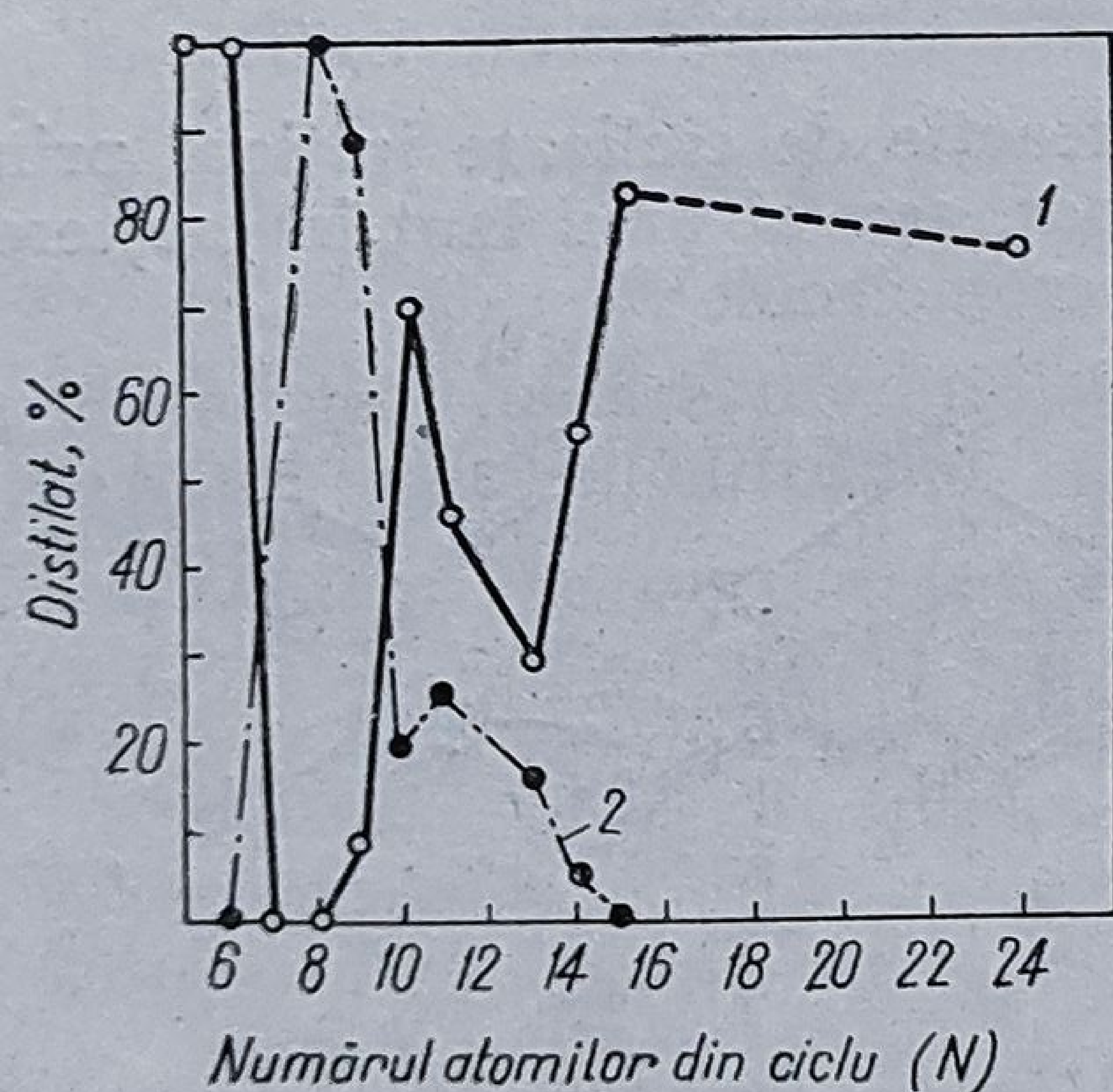


Fig. 136 Efectul mărimii ciclului asupra randamentului în mono- și dimeri ciclici esterici [885, 886]. $[-(CH_2)_x-OOC-(CH_2)_y-COO-]_n \xrightarrow[Sn]{270°}$ produse: 1 — esteri monomeri; 2 — esteri dimeri [153]

de la 7,8 termeni şi predominant la 9. Randamente mai mici în dimer ciclic apar cînd numărul de termeni *(N)* depăşeşte această limită (9). Studiul competiţiei monomer-dimer ciclic în serie, arată că se formează preferenţial cicluri mari de 14, 16, 18 termeni faţă de cele cu 7,8 sau 9.

Rezultate asemănătoare s-au observat şi la condensarea acizilor ω-hidroxialifatici conducînd la lactone monomere, dimere şi poliesteri (Fig. 137) [887, 888].

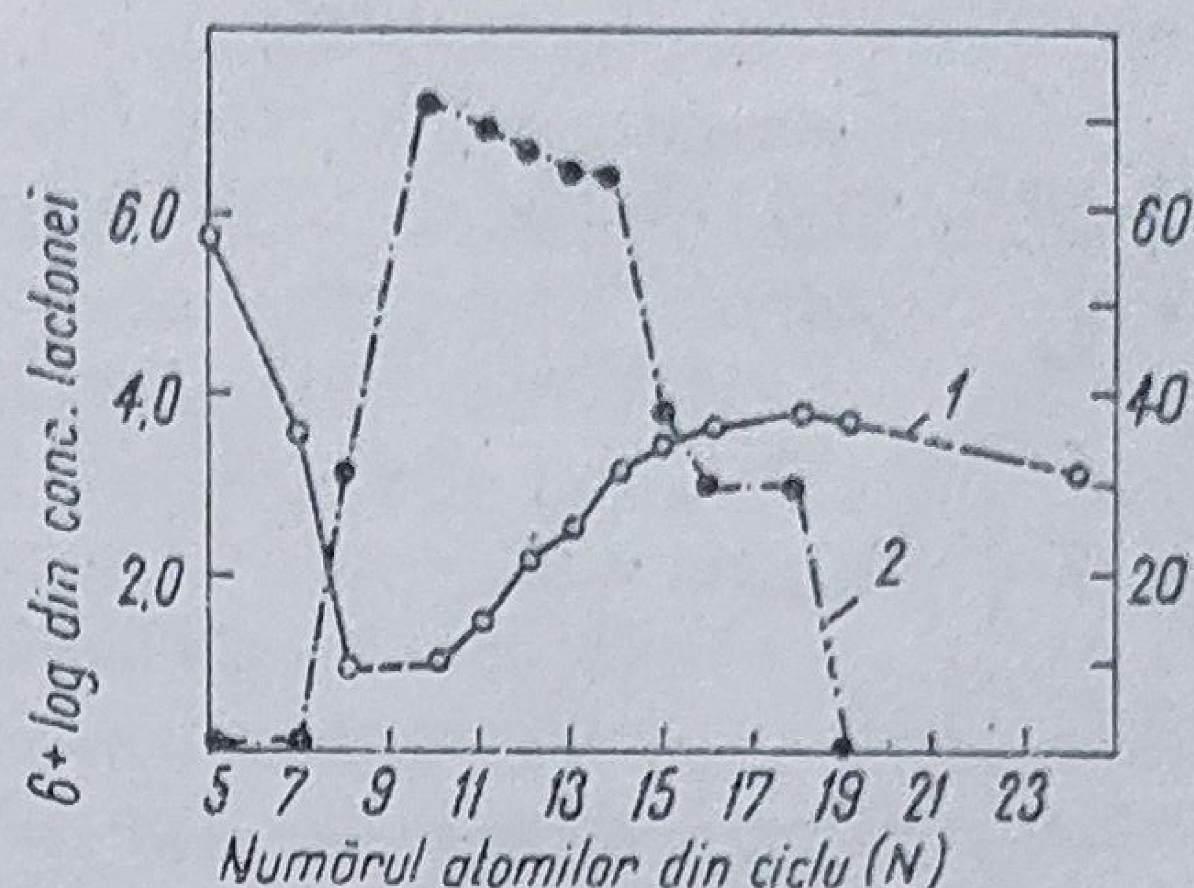
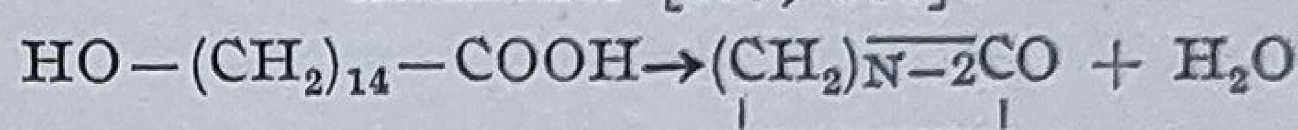


Fig. 137 Efectul mărimii ciclului asupra vitezei de ciclizare a acizilor ω — hidroxialifatici [887, 888]:



$HO-(CH_2)_{14}-COOH \rightarrow (CH_2)_{\overline{N-2}}CO + H_2O$

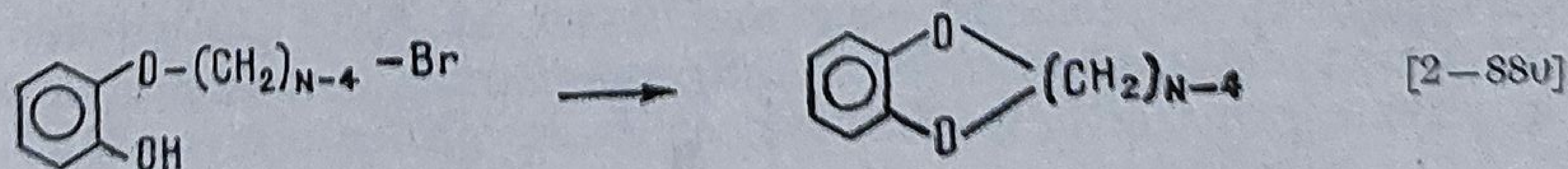
Rezultă: 1—lactone mnomere; 2 — lactone dimere

Dependenţa sensibilă a tendinţei de ciclizare de mărimea ciclului, atunci cînd acesta este constituit din atomi de carbon, se explică prin împiedicări sterice posibile la închiderea ciclului şi eventualitatea deformării unghiurilor de valenţă [886]. Astfel, ciclurile de 5,6 termeni rezultă dintr-un aranjament planar, nu implică modificări ale unghiurilor de valenţă şi din aceste motive nu sînt tensionate. Începînd de la 7,8—12 termeni pentru a putea aduce grupele funcţionale în situaţia de a închide cicluri este necesară rotirea hidrogenilor substituienţi către interiorul ciclului, condiţie ce îngustează cîmpul reacţiei de ciclizare. Cu ajutorul modelelor moleculare moderne s-a putut demonstra că numărul de aranjamente spaţiale ale atomilor din ciclani, favorabile închiderii ciclurilor este foarte mic.

Ciclurile mai mari decît 12 termeni nu implică aglomerarea hidrogenilor în interior, permiţînd un număr mai mare de aranjamente spaţiale favorabile ciclizării mai ales cînd ciclul nu depăşeşte 18 termeni. Peste această limită, ciclizarea intramoleculară este concurată de cea intermoleculară. În baza datelor statistice s-a tras concluzia că probabilitatea reacţiei intramoleculare între două extremităţi îndepărtate ale catenei variază invers proporţional cu numărul atomilor de carbon substituienţi la puterea 3/2, iar cea a reacţiei intermoleculare depinde de concentraţia funcţiunilor finale care este direct proporţională cu numărul atomilor de carbon din lanţ la puterea întîia. Rezultă că pe măsură ce grupele finale se distanţează, reacţia intermoleculară este favorizată [889].

Substituţia grupelor metilenice cu oxigen carbonilic sau eteric limitează aglomerarea hidrogenilor în interiorul ciclului, crescînd tendinţa formării ciclurilor cu 8—12 termeni [890].

K. Ziegler şi M. Lutringshaus [891], determinînd vitezele relative de închidere a ciclurilor în seria eterilor bromcateholului:



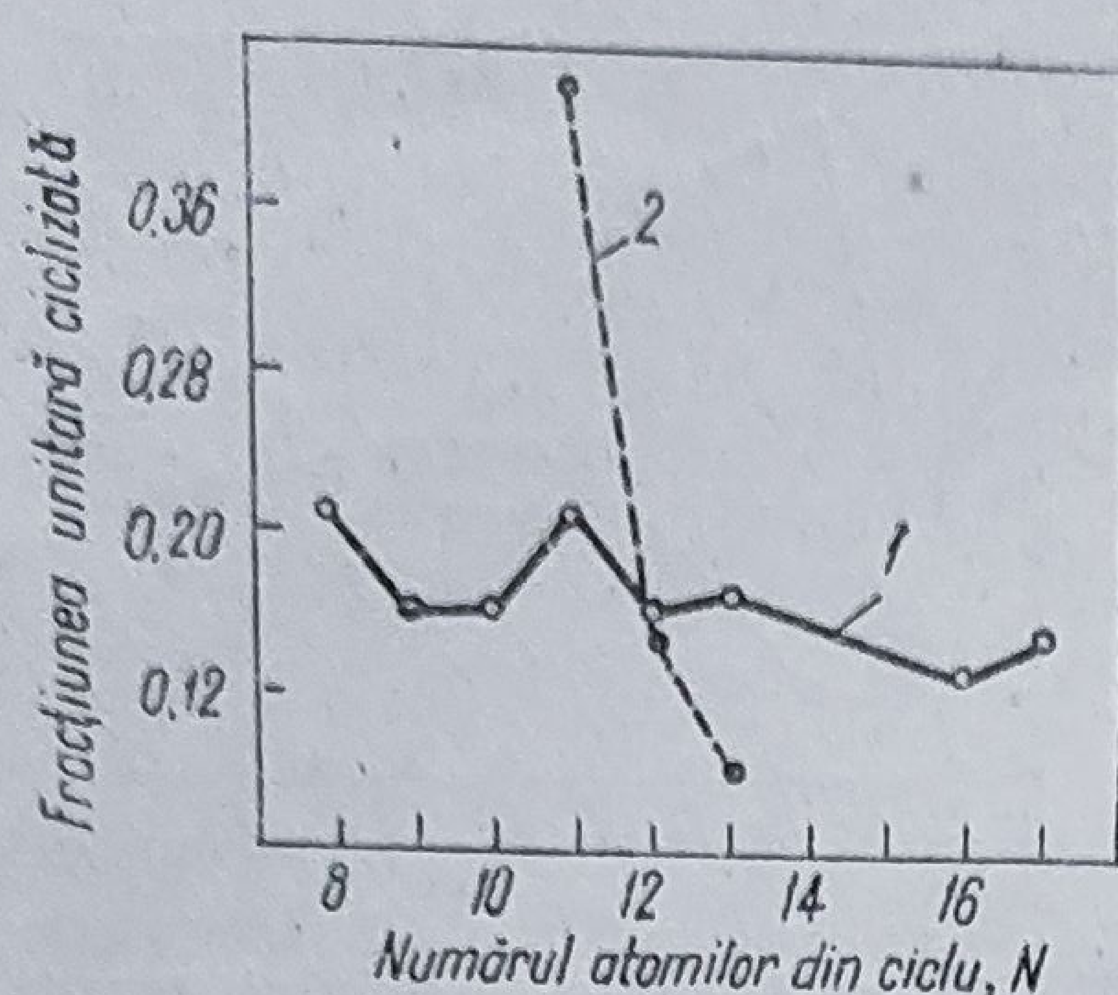


Fig. 138 Ciclizarea prin polimerizarea radicalică a esterilor dialilici [781]: 1—seria alifatică; 2—seria aromatică

în care $N = 6$ şi 14, au găsit că ciclurile din şase termeni se formează de două ori mai repede decît cele din 7. Ulterior, vitezele relative scad atunci cînd N creşte de la 8 la 14.

Datele experimentale privind influenţa structurii monomerului asupra gradului de ciclizare în ciclopolimerizarea vinilică încep cu lucrarea lui T. Holt şi W. Simpson [781], referitoare la polimerizarea radicalică a esterilor dialilici ai acizilor dicarboxilici. Ei au demonstrat (Fig. 138) că proporţia de unităţi ciclizate din polimer e dependentă de numărul atomilor constituienţi ai ciclului.

În seriile alifatice o modificare a numărului de atomi din ciclu de la 8 la 17, determină o scădere a raportului dintre vitezele de ciclizare şi creştere liniară, notat cu k de la aproximativ patru unităţi la 1,3. La $N = 11$, k este mai mare decît pentru $N = 10$ sau 12.

În seria aromatică, compusul o-fenilen, manifestă o viteză mai mare de ciclizare decît diesterul alifatic cu aceeaşi mărime a ciclului. Comparînd valorile k pentru diesterii 1,2, 1,3, 1,4, — fenilenici se constată raportul 5,5: 1,5: 0,7 urmare a creşterii împiedecărilor sterice.

Asemenea rezultate sînt comparabile cu cele înregistrate în domeniul policondensării de către W. H. Charothers şi colab. Datele lui T. Holt şi W. Simpson [781] nu corespund strict unui model din domeniul condensării dar cele ale lui K. Ziegler şi M. Luttringshaus asupra formării esterilor ciclici o-fenilenici ($N = 6-14$) reprezintă cel mai apropiat model. Ambele sisteme arată o scădere a vitezei relative de ciclizare pentru cicluri de la 11 la 13 termeni, vitezele maxime şi minime fiind de acelaşi ordin de mărime. Totuşi în esterii dialilici orientarea în ciclu variază de la *orto* la *meta* şi *para* pe cînd toţi esterii ciclici condensează în *orto*.

Dependenţa gradului de ciclizare de mărimea ciclului format a fost de asemenea evidenţiată în cazul $\alpha\omega$-dienelor capabile să formeze cicluri carbonilice în lanţ [805, 863]. Ordinea monomerilor privind dependenţa tendinţei de ciclizare de mărimea ciclului constatată de autori a fost: $5{,}6 > > 7 > 8{,}9 < 10 < 11-15 < 17, 21$. Gradul de ciclizare scade puternic pentru ciclurile mai mari de 6 atomi, iar pentru cele formate din 8—21 atomi variaţia gradului de ciclizare este relativ mică. Se constată însă cîte un minim la $N = 9$ şi $N = 14{,}15$.

Polimerizarea α, ω dienelor, nu dispune de un model corespondent strict în domeniul condensării, cel mai apropiat fiind cel prezentat de către M. Stoll şi colab. [887 888], referitor la lactonele ciclice. Tendinţele observate în variaţia gradului de ciclizare cu mărimea ciclului sînt foarte

asemănătoare pentru cele două sisteme, cu deosebirea că la ciclopolimerizarea dienică această dependență este mult mai redusă.

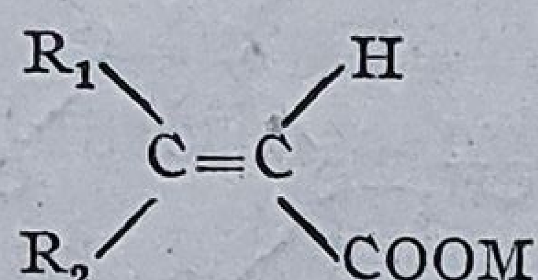
C. S. Marvel și colab. [799, 800, 806, 863] studiind ciclopolimerizarea Ziegler-Natta pentru diferite diene găsește de asemenea corelații evidente între tendința de ciclizare și mărimea ciclului.

Totuși, deși ciclopolimerizarea monomerilor dialilici de forma $(CH_2{=}CH{-}CH_2)_2X$ este cunoscută, nu sînt puse la punct cercetări cantitative care să dovedească efectul grupei X asupra tendinței de ciclizare.

Cercetări cu același scop s-au făcut și asupra dienelor conținînd două duble legături, caracterizate prin reactivități diferite [892]. Studiind ciclopolimerizarea radicalică a esterilor nesaturați de acid maleic și fumaric sub aspectul dependenței gradului de ciclizare de mărimea ciclului, se constată unele particularități ce rezultă din tabela 149 și anume:

Tabela 149

Polimerizarea esterilor nesaturați ai acidului maleic și fumaric [892]



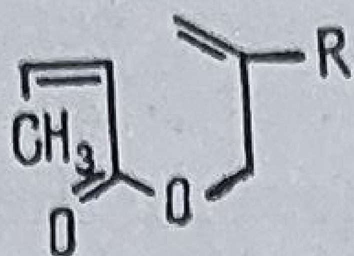
Monomerul	R_1	R_2	Tipul structural	Gradul de ciclizare exprimat în % fracțiune solubilă
I*a*	$-H$	$-CO_2CH_2CH{=}CH_2$	Maleat (*cis*)	49
I*b*	$-H$	$-CO_2CH_2CH{=}CH{-}CH_3$	Maleat (*cis*)	60
I*c*	$-H$	$-CO_2CH_2CH_2CH{=}CH_2$	Maleat (*cis*)	38
II*a*	$-CO_2CH_2{-}CH{=}CH_2$	$-H$	Fumarat (*trans*)	63
II*b*	$-CO_2CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_3$	$-H$	Fumarat (*trans*)	23
II*c*	$-CO_2CH_2CH_2{-}CH{-}CH_3$	$-H$	Fumarat (*trans*)	43

1) Gradul de ciclizare aparținînd monomerilor din sistem II*a* > I*a* și II*c* > I*c*, reflectă reactivitatea crescută a fumaratului comparativ cu cea caracteristică dublelor legături ale maleatului în raport cu radicalul $-\dot{C}H{-}CH_2-$ provenind din grupa vinilică terminală.

2) Gradul maxim de ciclizare privește monomerul I*b*. Ambele duble legături ale acestui monomer sînt practic nereactive în procesul de homopolimerizare, dar participă activ la reacții inter- intramoleculare. Ciclopolimerizarea în acest caz este foarte apropiată de copolimerizarea alternată decurgînd pe seama celor două duble legături.

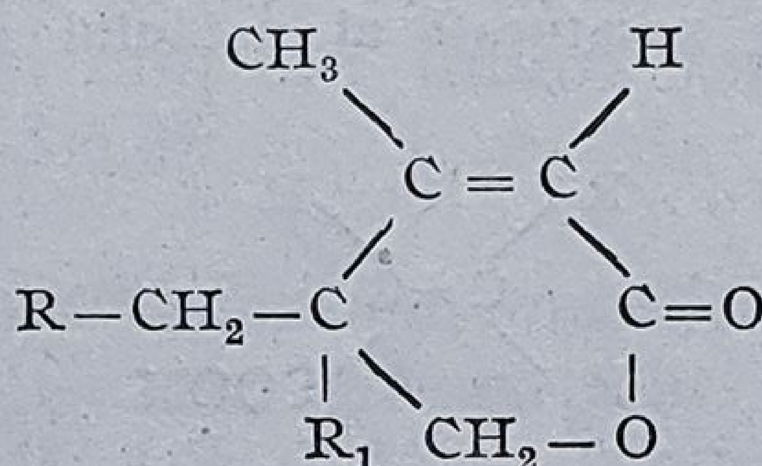
3) Gradul minim de ciclizare s-a înregistrat în cazul monomerului II*b*, concordant cu faptul că legăturile duble ale fumaratului arată o mai mare tendinţă de homopolimerizare decît ale maleatului.

Un studiu similar a fost efectuat de către M. D. Barnett şi G. B. Butler [893] asupra polimerizării alil şi β-metalil crotonaţilor:



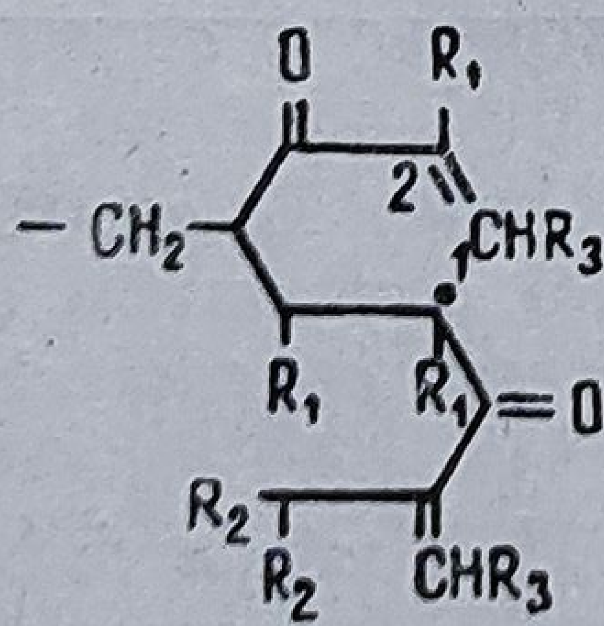
Alil crotonat R = H
β-metalil crotonat R = – CH_3

cînd se înregistrează grade mici de ciclizare (31% la 10% conversie) explicate prin diferenţe mari de reactivitate ale dublelor legături care favorizează cu precădere creşterea neciclică. Prin spectroscopie IR, se evidenţiază unităţi structurale ciclice, din cinci termeni, reprezentînd lactone:



Acest tip neaşteptat de ciclizare, conducînd la nuclee din cinci termeni, s-a atribuit împiedecărilor sterice pe care le implică închiderea ciclului la C_3. Acest inconvenient trebuie depăşit de efectul de stabilizare prin rezonanţă a grupei CH_3 în cazul formării unui radical la C_2.

S. G. Matsoian şi colab. [810] constată de asemenea, la polimerizarea radicalică în soluţie, a cîtorva monomeri 1,4 dienici un tip similar de control steric. Vinilpropenilcetona favorizează obţinerea unui produs solubil, constînd din cicluri ciclopentanice în timp ce 2-etil-4 metil-divinilcetona conduce la un polimer constînd din unităţi ciclohexanonice:

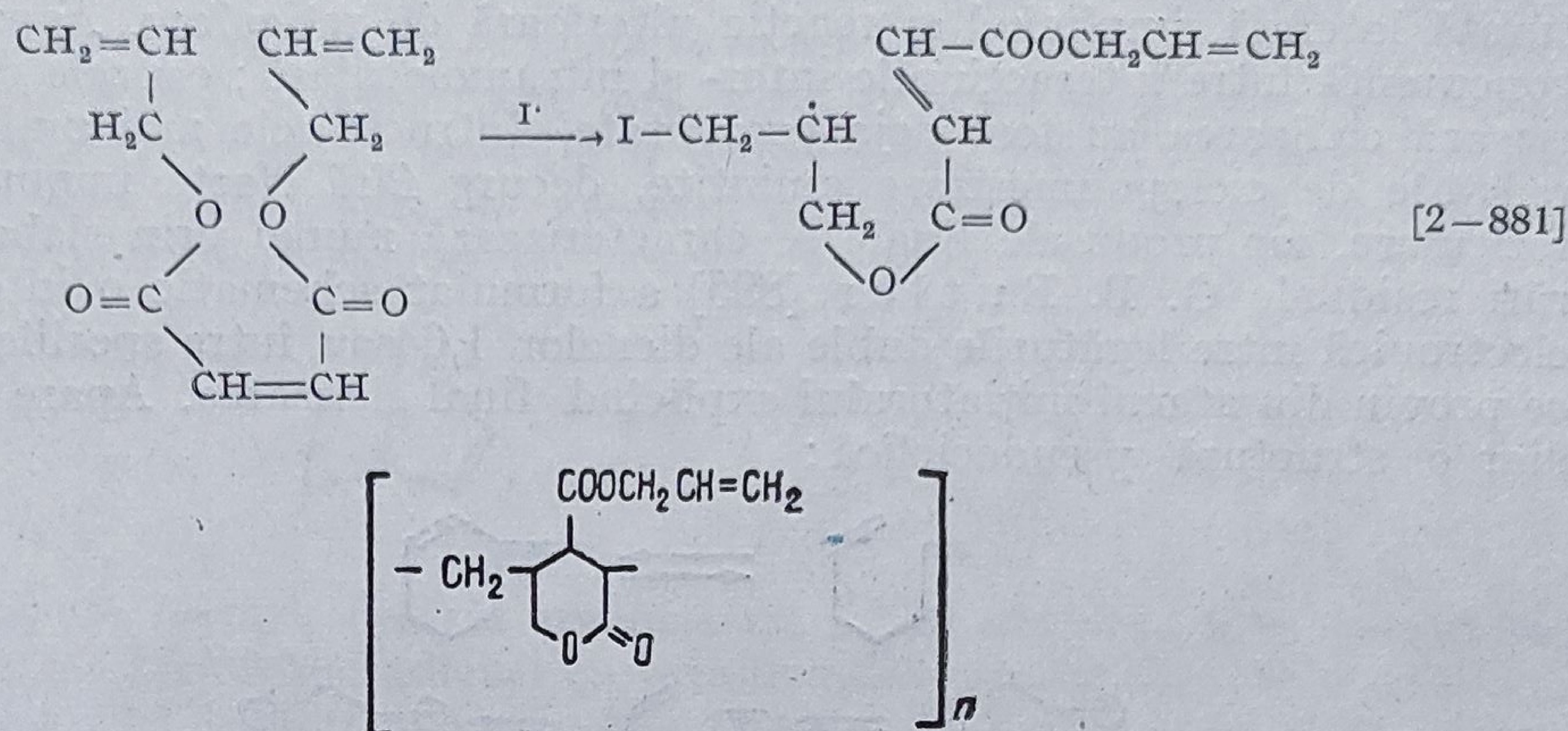


Cînd $R_1 = R_2 = H$ şi $R_3 = CH_3$, ciclul se închide la carbonul 2;

Dacă $R_1 = CH_3$; $R_2 = C_2H_5$ şi $R_3 = H$, ciclizarea are loc în poziţia 1.

Alte cercetări [894] arată că prin polimerizarea radicalică a dialilmaleatului rezultă un polimer solubil, prezentînd caracteristicile unei lactone, cons-

stituite din 6 termeni şi o nesaturare reziduală, corespunzătoare unei legături duble revenind unităţii de monomer. Mecanismul propus este:



El are la bază două efecte: primul — închiderea ciclului la dubla legătură terminală alilică conduce la un ciclu din 11 atomi favorizat comparativ cu cel conţinînd şase atomi, iar al doilea este efectul de *,,copolimerizare alternată''* radicalul alil fiind mai reactiv în raport cu dubla legătură maleică decît cea alilică.

Din toate datele acumulate în domeniul ciclopolimerizării, rezultă cu claritate că dependenţa gradului de ciclizare, de mărimea ciclului constituind unitatea structurală a polimerului cercetat, are la bază importante efecte sterice şi deformaţia unghiurilor de valenţă.

Se mai cere subliniată comportarea în procesul de ciclopolimerizare a monomerilor nesimetrici, caracterizaţi prin legături duble neechivalente. Acest caz este de multe ori similar cu copolimerizarea monomerilor vinilici de reactivităţi diferite. Situaţia optimă pentru realizarea unei ciclizări complete este aceea în care dublele legături prezente în acelaşi monomer au o pronunţată tendinţă de alternare. Dacă radicalul provenind din una din legăturile duble manifestă o puternică preferinţă pentru cea de a doua, va predomina ciclizarea, ca în cazul metilmetalilmaleatului sau dialilmaleatului. Dacă dimpotrivă reactivitatea radicalului format prin desfacerea primei duble legături este redusă faţă de cea de a doua legătură dublă predomină reacţia intermoleculară, cum se întîmplă în cazul metilmetalilfumaratului.

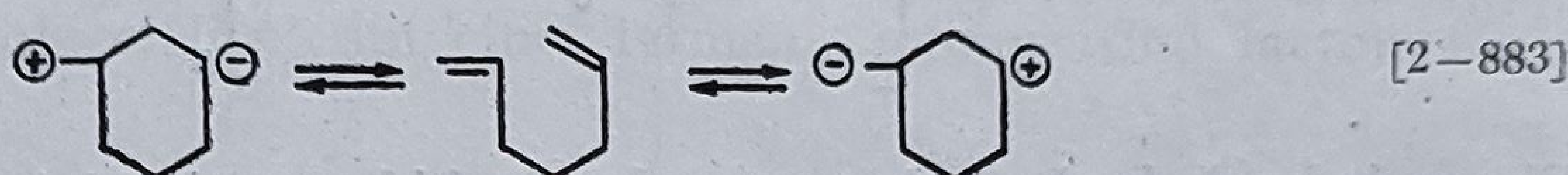
2.7.6. Bazele teoretice ale procesului de ciclopolimerizare

În timpul polimerizării dienelor neconjugate, prin mecanisme radicalice, radicalul liber format, prin atacul restului iniţiator [I·] asupra uneia dintre dublele legături, are de ales două posibilităţi: fie reacţia internă

cu cea de a doua dublă legătură, în sensul închiderii unui ciclu, fie cu o moleculă vecină, conducînd la un compus ce va conţine o grupă nesaturată laterală, implicînd şi reacţia ulterioară de reticulare. Apare deci o concurenţă între interacţiunile inter- şi intramoleculară; cauzele care favorizează ciclizarea au fost deja prezentate. Întrucît cele mai multe dintre reacţiile de ciclopolimerizare amintite, decurg fără efecte importante de reticulare, iar produsele finale se caracterizează numai prin slabe nesaturări reziduale G. B. Butler [895] a formulat schematic o interacţiune electronică între legăturile duble ale dienelor 1,6 sau între speciile reactive ce provin din atacul iniţiatorului explicînd final ciclizarea. Apare intermediar o structură pseudociclică:

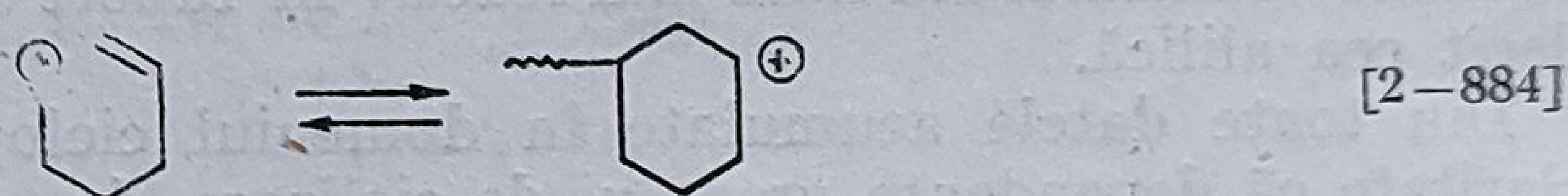


[2–882]

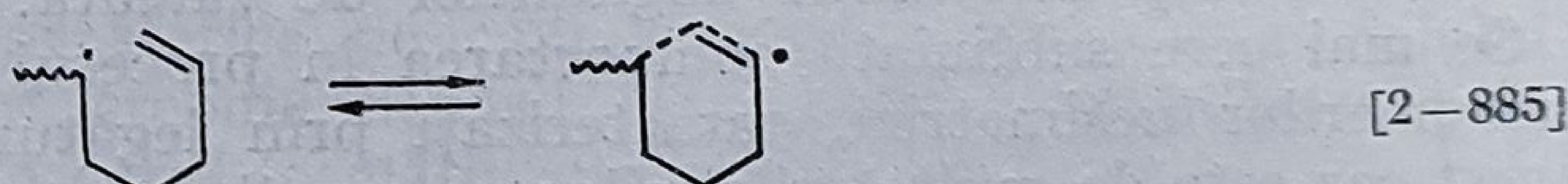


[2–883]

Prin interacţiunea unei legături duble laterale cu ionul sau radicalul format intermediar, neciclizat, au loc reacţiile:



[2–884]



[2–885]

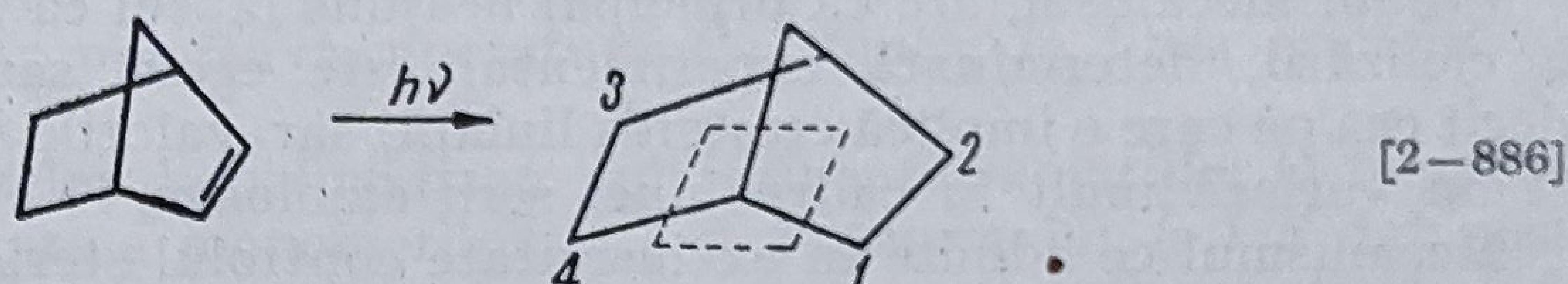
Asemenea interacţiuni scad energia de activare a ciclizării în raport cu cea a interacţiunii intermoleculare favorizînd-o, comparativ cu ultima.

Analizînd această schemă în lumina datelor cinetice şi ale spectroscopiei electronice prima reacţie a interacţiunii dublelor legături ale monomerului este incertă. Astfel cinetica ciclopolimerizării simple nu descrie corespunzător dependenţa vitezei de polimerizare de concentraţia monomerului, atunci cînd cele două duble legături ar interacţiona reciproc, în schimb cea dedusă — pornind de la presupunerea că fiecare dublă legătură acţionează independent — descrie corect această corelaţie conducînd la valori ale raportului k_c/k_{11} bine acordate cu cele furnizate prin alte metode [153].

Pe de altă parte, C. F. Wilcox şi colab. [896], au arătat că spectrele electronice ale biciclopentadienei (norbornadienei), biciclo (2, 2, 1) hepta-2,5 dienei) evidenţiază că energia de rezonanţă a acestui compus, în starea de bază, este nulă. Deci nu se produc interacţiuni între dublele legături. Bicicloheptadiena este un monomer ce conduce la randamente foarte mari în unităţi ciclizate, atît în procesele de homo- cît şi în cele de copolimerizare, mai ales în cazul mecanismului cationic [897]. Mai mult, chiar ea suferă, reacţii similare şi în condiţii radicalice [898—901]. Faptul

că un asemenea monomer, dotat cu structură cu totul favorabilă interacţiunii dublelor legături, nu manifestă în starea de bază o asemenea tendinţă, arată că este puţin probabil ca în condiţiile ciclizării ea să se producă totuşi.

O interacţiune de rezonanţă este posibilă între radicalul intermediar, neciclizat [$M_1^{\cdot}$] şi dubla legătură a monomerului. Bicicloheptadiena, care conform celor menţionate nu prezintă interacţiuni în starea de bază, în stare excitată apare ca [897]:

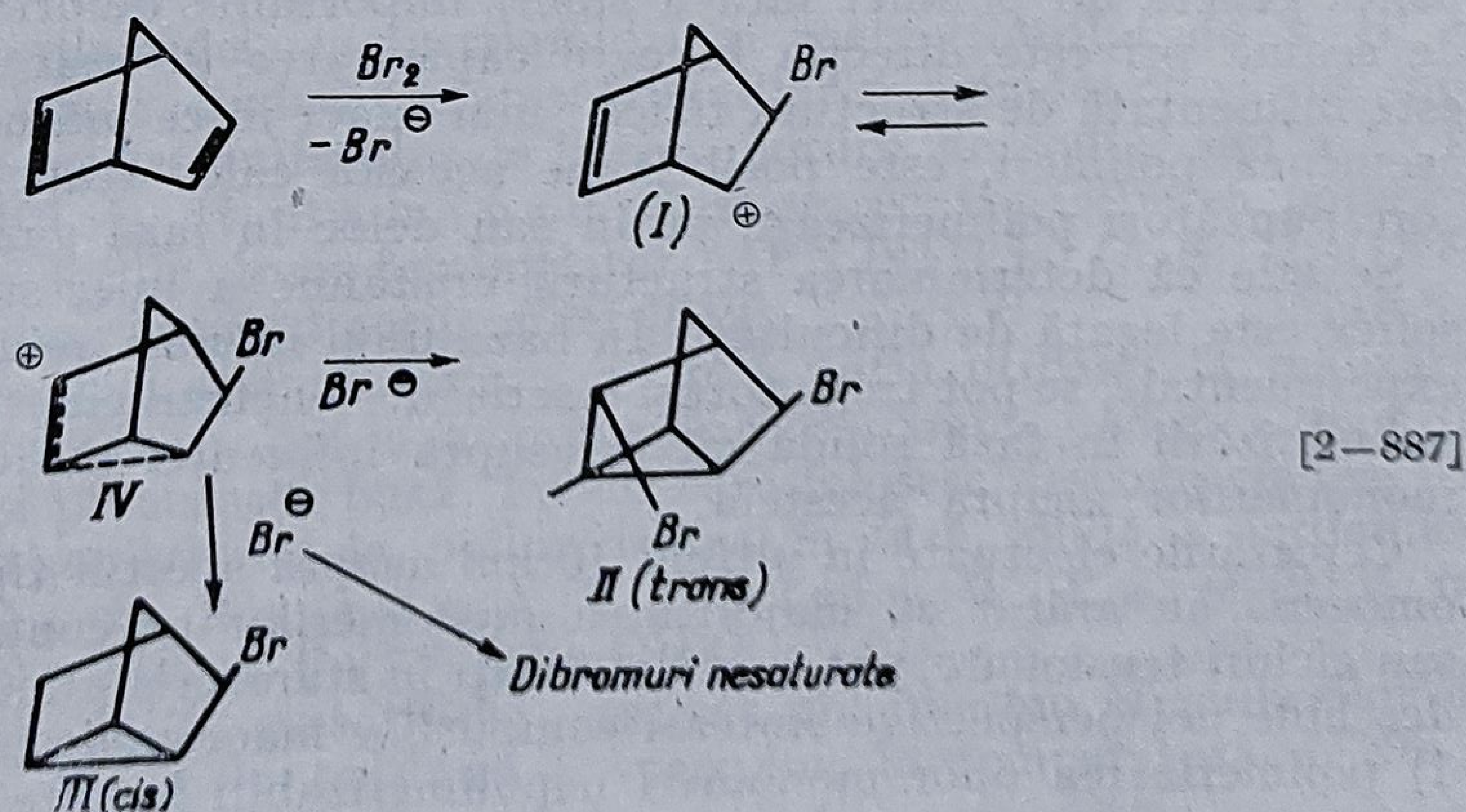


[2–886]

O serie de lucrări descriu produse de adiţie obţinute prin mecanisme cationice ale bicicloheptadienei cu totul similare mecanismului de ciclopolimerizare ionică, propus de C. S. Marvel şi J. K. Stille [863] pentru 1,6 heptadienă.

Produsele de tip (I) din schema [2—887] ar trebui să fie analoge cu unităţile neciclice ce rezultă din creşterea intermoleculară proprie sistemelor de polimerizare.

Atît dovezile spectrale, cît şi chimice fundamentează acceptarea interacţiunilor între legăturile duble ale monomerului în stare excitată, sau cele între un ion sau radical şi legăturile duble laterale din intermediarul similar lui $M^{\cdot}$. Trebuie subliniat, că acest ultim tip de interacţiune deşi reprezintă o delocalizare şi o stabilizare a radicalului sau ionului intermediar, nu trebuie să fie strict identificată cu efectele de rezonanţă ce apar în sistemele conjugate obişnuite. În cazul ciclopolimerizării, evoluţia ulterioară a lui $M_1^{\cdot}$ este puternic dependentă de concentraţia monomerului, în timp ce la sistemele clasice, de natura 1,3 butadienei polimerizarea radicalică este guvernată în principal de temperatură. Polimerizarea radicalică clasică a dienelor este dirijată în principal de efectele polare ale monomerului, pe cînd ciclopolimerizarea este riguros controlată de efectele sterice.



[2–887]

Pînă în prezent nici o explicaţie teoretică nu concentrează mulţumitor toate caracteristicile ciclopolimerizării. În esenţă s-au formulat *două mecanisme extreme: unul bazat pe reducerea interacţiunilor electronice puternice în radicalul neciclizat* (sau monomer), iar cel de *al doilea care admite exclusiv controlul steric*. Fiecare dintre cele două mecanisme lămuresc satisfăcător unele aspecte ale ciclopolimerizării, dar chiar unificate nu reuşesc să clarifice acceptabil toate caracteristicile acestui proces.

Primul mecanism, are ca principal neajuns faptul că energia de activare a ciclizării, determinată experimental este egală, sau chiar mai mare, decît cea pe care o implică creşterea liniară, iar valorile k_c/k_{11} sînt moderate şi nu variază mult în cadrul unei serii omoloage.

Mecanismul ce admite în exclusivitate controlul steric, este de asemenea discutabil, căci diferenţa energiilor de activare ale ciclizării şi creşterii liniare (E_c-E_{11}) determinată experimental, este de cele mai multe ori mai mare ca zero, iar reactivitatea monomerului diolefinic este întotdeauna mai mare ca reactivitatea celor mai înrudite monoolefine.

Mecanismul cel mai apropiat de realitate, concordant cu toate rezultatele experimentale existente trebuie să fie cel ce implică o contribuţie majoră a efectului steric.

2.8 POLIMERIZAREA ÎN FAZĂ SOLIDĂ [902]

Polimerizarea în stare solidă este atît din punct de vedere teoretic cît şi practic deosebit de promiţătoare. Caracterul reacţiilor ce se desfăşoară în corpurile solide cît şi legile ce le dirijează sînt pînă în prezent încă foarte puţin cunoscute.

Procesele de polimerizare în fază solidă, sînt importante pentru obţinerea polimerilor regulaţi structural, eventual stereospecifici, în măsura în care moleculele de monomer sînt astfel ordonate în reţeaua cristalină, încît să poată genera un polimer fără a suferi importante deformaţii. O problemă de seamă priveşte direcţia în care capacitatea de reacţie a monomerilor este influenţată de structura fizică; mai exact în ce măsură obţinerea unor asemenea polimeri, este posibilă pe această cale, atunci cînd monomerii corespunzători polimerizează puţin sau deloc în fază gazoasă sau lichidă.

Se ştie că determinarea structurii cristaline a unei substanţe organice solide este legată de dificultăţi. În baza unui număr relativ mare de date experimentale, se pot trage totuşi o serie de concluzii cinetice, caracteristice polimerizării în fază solidă cît şi asupra influenţei structurii cristaline a monomerilor asupra acesteia.

Cercetările efectuate în ultimii 10 ani asupra acestui tip de polimerizare omogenă au arătat că majoritatea monomerilor ce conţin legături duble sau cicluri tensionate, pot fi polimerizaţi în stare cristalină. Acest procedeu deschide noi perspective sintezei compuşilor macromoleculari, căci permite 1) polimerizarea unor monomeri nepolimerizabili în alte condiţii, 2) efec-

tuarea reacției cu viteză mare, 3) obținerea polimerilor stereoregulați, fără sisteme catalitice speciale.

Pentru inițierea reacției se folosesc mai ales radiații bogate în energie, datorită penetrabilității lor avansate și posibilității unei inițieri uniforme în toată masa cristalului. Procedeul a fost însă aplicat și la reacții inițiate pe cale fotochimică, prin descărcări de înaltă frecvență, prin inițiatori radicalici sau ionici (dispersați în monomerul cristalin) și chiar termic (*p*-acetoamido-stirenul și *p*-benzamidostirenul polimerizează rapid, prin încălzire, pînă în apropierea temperaturii de topire, în lipsa oricărui alt agent de inițiere).

Compararea vitezelor de polimerizare sub influența radiațiilor la temperaturi sub cea de topire a monomerilor (v_{cr}) și deasupra lor (v_1) a dat posibilitatea împărțirii monomerilor în patru clase: 1) monomeri, care în stare solidă polimerizează mai repede decît în stare lichidă, în apropierea temperaturii de topire ($v_{cr} \gg v_1$—stirenul, nitrilul acrilic, aldehida formică, tetrafluoretena, etc); 2) monomeri care polimerizează exclusiv în fază solidă ($v_1 = 0$; ex. β-propiolactonă, trioxan, etc.); 3) monomeri care în fază cristalină, polimerizează mai încet decît în cea lichidă ($v_{cr} < v_1$; ex.-metacrilatul de metil, acrilatul de metil, acetatul de vinil, etc.); 4) monomeri la care tranziția de la faza solidă la cea lichidă nu este însoțită de o variație prin salt a vitezei de polimerizare ($v_{cr} \simeq v_1$; ex. — fenilacetilena, stearatul de vinil, vinilcarbazolul, vinilpirolidona, etc) [903].

2.8.1. Inițierea polimerizării în fază solidă

Cele mai numeroase lucrări, realizează polimerizarea în stare solidă sub acțiunea radiațiilor de înaltă energie (γ, electroni rapizi și uneori fotoni). Un număr mai mic de date privește folosirea inițiatorilor specifici polimerizării ionice ca BF_3 în cazul α-metilstirenului [904] sau $SnCl_4$, respectiv $TiCl_4$ pentru polimerizarea trioxanului [905, 906]. V. A. Karghin și colab. au efectuat polimerizarea nitrilului acrilic și metacrilatului de metil, în fază solidă, în prezența magneziului metalic [907—909], a acrilamidei, metacrilamidei și metacrilatului de metil pe cale mecanochimică, realizînd frecarea cristalilor monomere cu săruri anorganice solide, de natura sulfatului de bariu, clorurii de sodiu, sau a bioxidului de sulf [910]. C. H. Bamford folosește, pentru inițierea polimerizării acidului metacrilic, drept fotoinițiator AIBN [911], iar C. S. H. Chen albastru de metilen, în cazul acrilamidei [912].

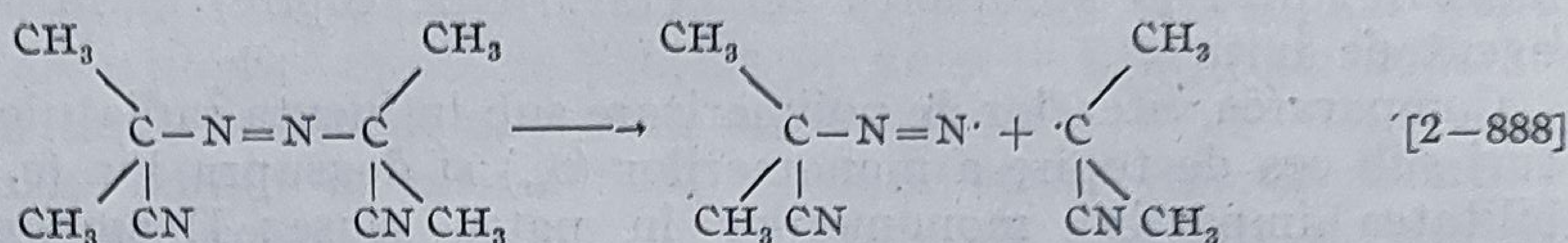
Inițiatorii radicalici, activați termic, au fost puțin utilizați la realizarea polimerizărilor în fază solidă a monomerilor. Se cunosc totuși cîteva lucrări, realizate și pe această bază. Primii care folosesc descompunerea termică a azoizobutironitrilului la polimerizarea în fază solidă a acrilamidei sînt R. Schulz, G. Renner, A. Henglein, W. Kern [913], iar mai recent B. Gyevi și F. Tüdös [914].

În primul caz [913], autorii au realizat un amestec al pulberilor de monomer și inițiator, prin încălzire în vacuum, la temperatura de 90 °C

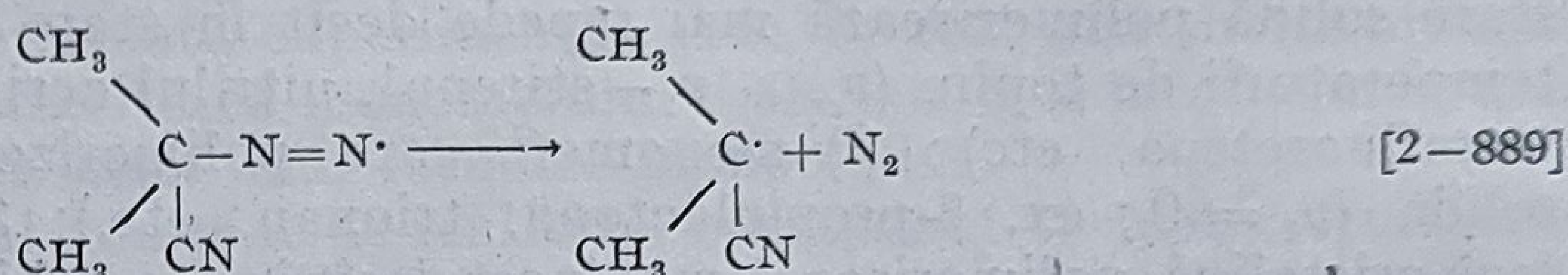
(sub punctul de topire al acrilamidei), cînd s-a constatat polimerizarea bruscă a acrilamidei, chiar în amestecul solid.

B. Gyevi şi F. Tüdös [914, 915] au cercetat cinetica descompunerii AIBN în fază solidă, prin metoda difractometrică cu raze X. Ei au arătat că în primele momente ale încălzirii cristalelor de iniţiator se produce modificarea acestora şi nu toate modificaţiile obţinute sînt la fel de reactive în procesul de polimerizare în fază solidă.

După cum se ştie, descompunerea acestui iniţiator, parcurge următoarele faze:

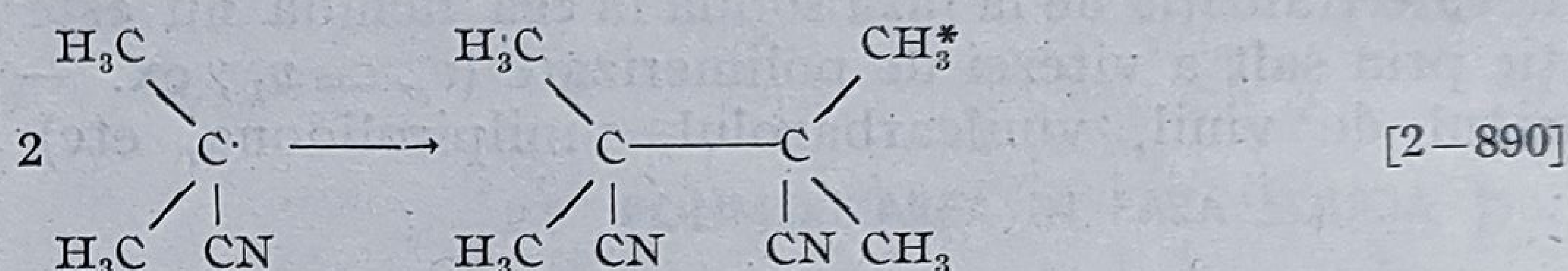


[2—888]



[2—889]

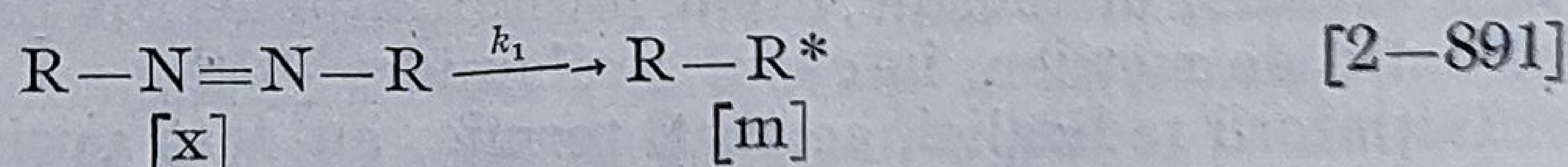
Radicalii cianpropil formaţi, se recombină formînd tetrametil succinodinitril:



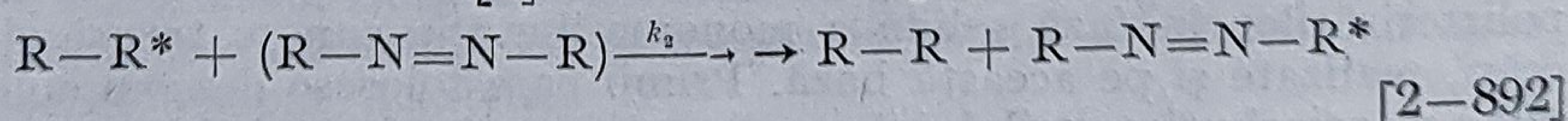
[2—890]

printr-o reacţie puternic exotermă. Energia degajată este absorbită de noul produs al reacţiei, fiind echivalentă cu energia de discociere a unei legături C—C (85 Kcal/mol), motiv pentru care o asemenea moleculă a fost denumită „*fierbinte*" [915]. Atunci cînd reacţia se produce în mediu lichid, excesul caloric este preluat de moleculele vecine de solvenţi sau iniţiatori; în fază solidă din cauza mobilităţii reduse, *moleculele fierbinţi* exercită efecte locale, excesul lor energetic fiind folosit exclusiv pentru excitarea moleculelor vecine. Întrucît moleculele fierbinţi, în fază solidă se află în interacţiune cu altele de acelaşi fel, alcătuiesc „colivii fierbinţi", ce emană suficientă energie pentru realizarea procesului de descompunere.

În conformitate cu reprezentările menţionate, descompunerea în fază solidă a iniţiatorului constă în:



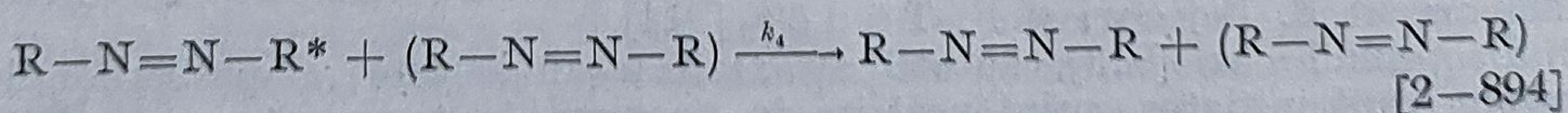
$$\underset{[x]}{R-N=N-R} \xrightarrow{k_1} \underset{[m]}{R-R^*} \qquad [2-891]$$



$$R-R^* + (R-N=N-R) \xrightarrow{k_2} \rightarrow R-R + R-N=N-R^* \qquad [2-892]$$



$$R-N=N-R^* \xrightarrow{k_3} R-R^* \qquad [2-893]$$



$$R-N=N-R^* + (R-N=N-R) \xrightarrow{k_4} R-N=N-R + (R-N=N-R) \qquad [2-894]$$

În baza considerațiilor topochimice, procesul de descompunere, în fază solidă poate fi descris prin ecuațiile:

$$-\frac{dx}{dt} = k_1x + k_2m^* - k_4x^* \qquad [2-895]$$

$$-\frac{dm^*}{dt} = k_1x + k_3x^* - k_2m^* \qquad [2-896]$$

$$-\frac{dx}{dt} = k_2m^* - k_3x^* - k_4x^* \qquad [2-897]$$

Aplicînd condiții de regim staționar, pentru moleculele „fierbinți", se obține:

$$\frac{dm^*}{dt} = 0\,; \frac{dx^*}{dt} = 0$$

iar ecuația de descompunere va fi:

$$-\frac{dx}{dt} = k_1(1 + k_3/k)_4x \qquad [2-889]$$

Notînd k_3/k_4 cu θ și înlocuind, obținem:

$$-\frac{dx}{dt} = k_1(1 + \theta)x = \frac{dy}{dt} \qquad [2-899]$$

unde y, reprezintă conversia: $y = 1 - x$.

Ecuația [2—899], formal este analogă cu cea care dă viteza descompunerii în fază lichidă, cu deosebirea că în acest caz ea nu reprezintă o ecuație monomoleculară, căci k_1 și θ depind de conversie.

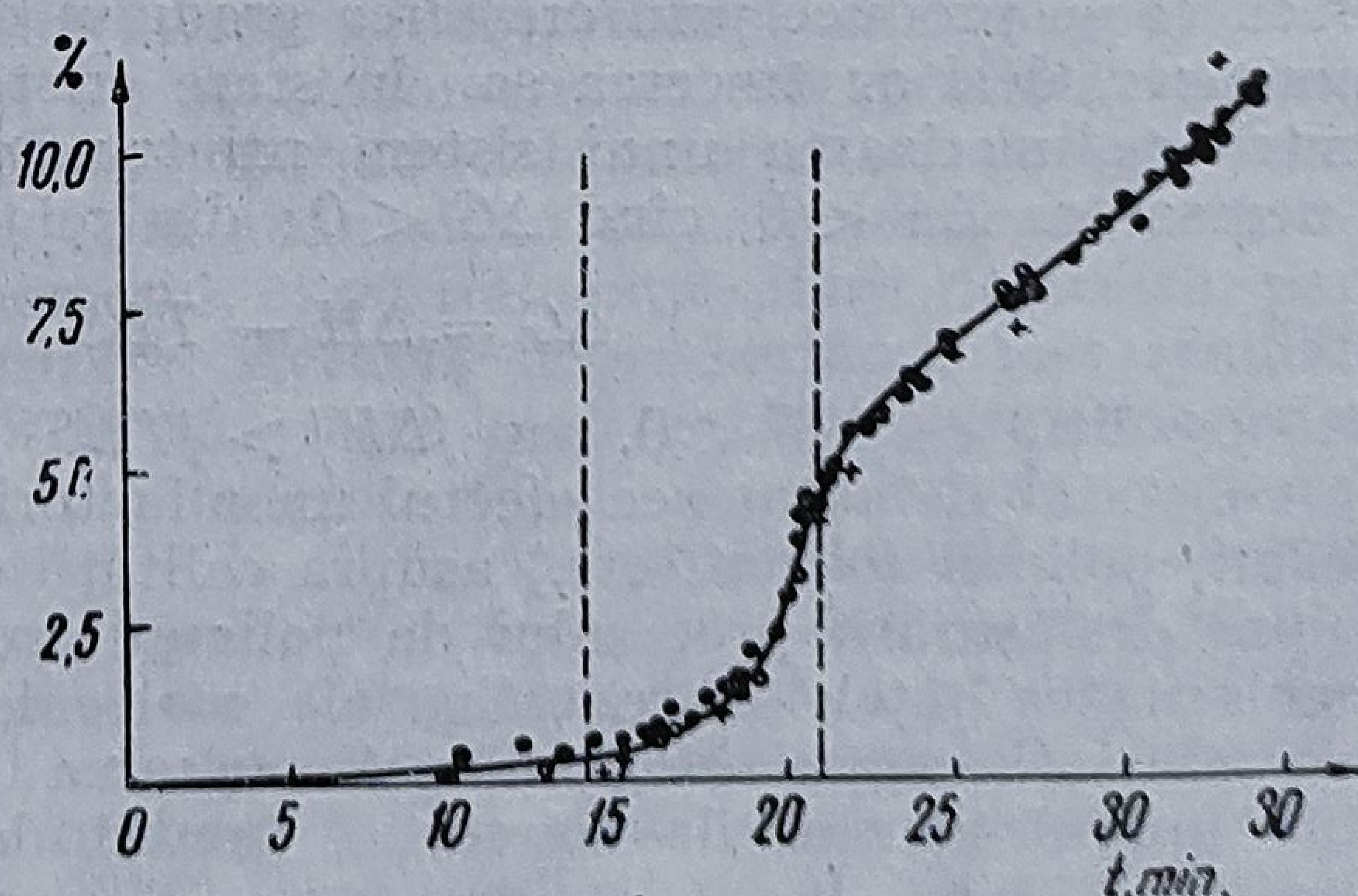


Fig. 139 Relația timp-conversie la descompunerea AIBN în fază solidă la temperatura de 90°C [915]

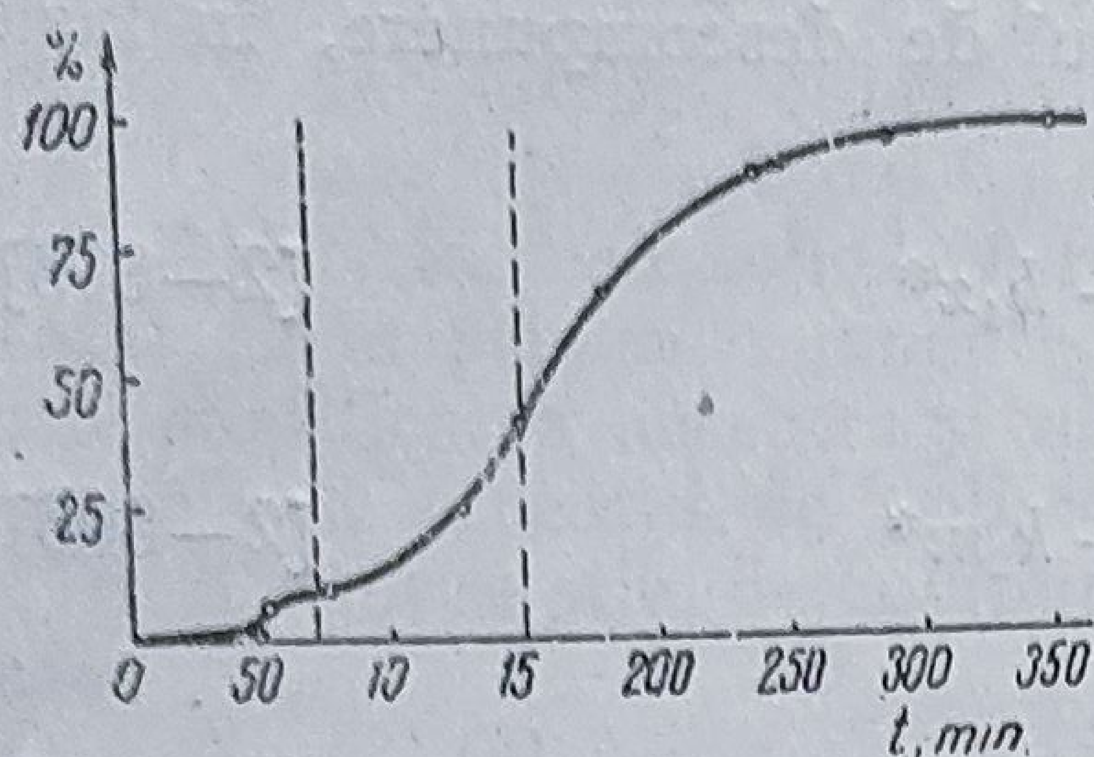


Fig. 140 Relaţia timp-conversie la descompunerea AIBN la 85 °C [915]

Atunci cînd $\theta \ll 1$ şi $k_1 = \text{const.}$, ecuaţia devine:

$$-\frac{dx}{dt} = k_1 x \qquad [2-900]$$

deci tocmai expresia pentru fază lichidă.

În figura 139 este reprezentată cinetica descompunerii AIBN la temperatura de 85 °C, remarcîndu-se trei etape distincte: prima (0—70 min.) reprezintă descompunerea în fază solidă, a doua (70—150 min.) — perioada topirii şi ultima peste 150 min., descompunerea în fază lichidă (materialul este complet topit). Figura 140 redă procesul descompunerii în fază solidă, care la rîndul său prezintă trei etape: prima în care viteza este foarte mică, a doua — rapidă, decurge autotermic şi ultima cînd viteza se micşorează pînă în momentul topirii cristalelor, după care urmează o nouă creştere.

2.8.2. Influenţa cîtorva factori asupra capacităţii de polimerizare a monomerilor în fază solidă

2.8.2.1. Influenţa structurii cristaline a monomerului

Structura cristalină a monomerului joacă un rol important în desfăşurarea procesului de polimerizare în fază solidă. Viteza acestui proces, mecanismul său precum şi proprietăţile polimerului sînt determinate de acest factor.

Cercetînd constantele termodinamice ale unor substanţe, rezultă că polimerizarea lor în fază lichidă omogenă este imposibilă; pentru realizarea unui asemenea proces este necesară micşorarea sensibilă a entropiei iniţiale, fenomen ce se produce prin creşterea gradului de ordonare al moleculelor în monomer, deci cu trecerea sa în stare cristalină.

Pentru polimerizarea unui sistem printr-un proces spontan, ireversibil, este necesar ca $\Delta S < 0$, cînd $\Delta G < 0$; din relaţia:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

rezultă condiţia ca $\Delta H < 0$, sau $|\Delta H| > |T\Delta S|$ [916].

S-a constatat de asemenea efectul unor factori mecanici şi fizico-chimici (adausuri, polimer format, etc.) asupra calităţii cristalilor de monomer cît şi asupra desfăşurării procesului de polimerizare.

Regularitatea reţelelor cristaline ale moleculelor de monomer este de natură să influenţeze esenţial polimerizarea în fază solidă (viteza de reacţie, gradul maxim de conversie, gradul de ordonare al polimerului rezultat).

S-a observat [917] că nitrilul acrilic cristalizează mai rapid, pornind de la cristali cu dimensiuni mari, în timp ce acrilamida — reacţionează de două ori mai repede, folosind conglomerate de cristali mici. Masa moleculară a polimerilor obţinuţi însă, este aceiaşi, fie că se pleacă de la monomeri cu dimensiuni mari sau mici ale cristalilor, ceea ce dovedeşte că distrugerea reţelelor este puţin importantă pentru etapa iniţierii, dar nu şi a propagării. Alte numeroase date din literatură confirmă această influenţă [917—929].

Întreruperea ordinei stricte în structura reţelei cristaline a monomerului, influenţează puternic viteza de propagare. G. Adler şi colab. [929], observă la polimerizarea unor monomeri (acrilamidei, NN′ metilen bis acrilamidei, N-terţiar butilacrilamidei) la microscopul polarizant, că procesul se produce tocmai la marginile neregularităţilor cristaline. Fenomenul, se explică prin faptul că pe măsura formării compusului macromolecular, volumul se micşorează, în reţea apar tensiuni şi propagarea interioară în masa cristalină se inhibă. În punctele de defect ale reţelei însă, tensiunile formate sînt mici şi propagarea posibilă. Ca argument, s-au folosit cristali fin fisuraţi de acrilamidă, în care viteza de polimerizare a fost maximă tocmai în domeniile afectate mecanic.

C. H. Bamford [930], mărunţeşte cristali ai acidului acrilic şi metacrilic, sub presiuni de 1—5 atm., exercitate perpendicular pe axa reţelei şi ulterior îi iradiază cu raze ultraviolete. Constată că polimerizare se produce cu viteză mare tocmai în cristalii mărunţiti. Influenţa presiunii asupra polimerizării în fază solidă a monomerilor cristalini, mai este subliniată şi de alţi autori [931, 932].

Gradul de polimerizare al compuşilor macromoleculari nu este însă afectat de valoarea presiunii, el depinde exclusiv de doza de iradiere.

2.8.2.2. Influenţa adausurilor. Copolimerizarea în fază solidă

Diferite adausuri, introduse în mediul de polimerizare, influenţează puternic mai ales calitatea cristalilor monomerului, de cele mai multe ori favorizînd apariţia defectelor în reţea [933]. Atunci cînd adausul este constituit din cristali izomorfi cu ai monomerului, este posibilă cristalizarea reciprocă, moleculele noi fiind capabile să le înlocuiască pe cele de monomer, în reţeaua cristalină. Cînd adausul nu se caracterizează prin cristali izomorfi în raport cu monomerul, el va influenţa diferit de acesta, parametrii procesului de polimerizare. Această dependenţă, a fost studiată de către H. Morawetz [918, 934] care cercetează copolimerizarea amestecurilor omogene, solide, ale propionamidei cu acrilamida izomorfă. El arată că pînă la concentraţii de 10% în propionamidă, polimerizarea decurge cu o viteză aproape egală cu cea a procesului realizat în absenţa celei de a doua componente, dar masa moleculară a produsului obţinut scade invers proporţional cu concentraţia propionamidei. Determinarea constantei de transfer, a furnizat valori ridicate ale acestui parametru (0,022 la 25 °C şi 0,006 la 60 °C), fapt explicat de H. Morawetz prin

influenţa orientării reţelelor cristaline, care nu permit la temperaturi scăzute, ca lanţurile în creştere să ocolească moleculele propionamidei, fixate în reţeaua cristalină a acrilamidei. La temperaturi mai mari, are loc creşterea mobilităţii moleculelor, reducerea gradului de orientare şi ca urmare scăderea valorii constantei de transfer. Această concluzie este concordantă cu cea dedusă de S. Okamura [924], dar contravine celor formulate de G. Adler [929] şi V. A. Karghin [909], care evidenţiază la 27 °C (deci numai cu două grade mai sus de temperatura pentru care H. Morawetz găseşte constante mari de transfer) o pronunţată autoaccelerare a polimerizării acrilamidei demonstrînd creşterea lanţului macromolecular la limita de separare a fazei cristaline polimer-monomer.

De altfel, numeroase studii sînt consacrate elucidării activităţii celui de al doilea component introdus în reacţia de polimerizare în fază solidă [935—951]. S-a experimentat astfel influenţa ciclohexanului, ciclohexenului, difenilpicrilhidrazilului şi apei asupra polimerizării acetaldehidei, constatîndu-se efectul de retardare [940].

Într-o serie de cazuri cînd monomerii puri (acrilat şi metacrilat de metil) nu polimerizează în stare solidă prin iradiere, s-a urmărit efectul unor adausuri exercitînd rol de plastifianţi. În acest scop s-au folosit uleiul de parafină, de ricin, parafina solidă, care la temperatura polimerizării (-78 °C) cresc mobilitatea radicalilor [943—945].

2.8.2.3. Influenţa polimerului format. Conversia limită

Apariţia polimerului în sistemul de reacţie influenţează viteza polimerizării şi mai ales gradul de conversie. S-a constatat că numai unii monomeri (acrilamida, bromura de tributilvinilfosfoniu) se transformă integral în polimer, în timp ce la polimerizarea altor numeroşi compuşi, se înregistrează un grad limită de conversie, explicat de autori prin participarea polimerului format la reacţia de propagare a lanţului (tabela 150).

Tabela 150

Influenţa formării polimerului asupra gradului de conversie [902]

Monomerul	Gradul de conversie %	Literatura
Acrilamidă	100	[688]
Bromură de tributilvinilfosfoniu	100	[688]
Trioxan	50	[664, 665]
Acetaldehidă	50	[677]
β-propiolactonă	15—17	[664]
Dicetenă	17	[664]
33 bisclormetiloxiciclobutan	17	[664]
Idem	27	[661]
Nitril acrilic*	4,4	[689]

* La temperatura de —140 °C

În cazul acrilamidei, care polimerizează la limita de separare monomer-polimer, produsul de reacție favorizează atingerea conversiei de 100% [666]. Mai mult, adăugarea sa în proporții mici (0,1—1,0%) în timpul polimerizării unui alt monomer (*N*-vinilsuccinimidă), produce accelerarea reacției proporțional cu cantitatea introdusă. Rolul pe care-l îndeplinește acest polimer este de a creia defecte în rețeaua cristalină a monomerului, în care moleculele sale devin mai mobile, favorizînd creșterea vitezei de polimerizare.

În cazul unui lanț în creștere, orientat, rețeaua cristalină a polimerului o distruge pe cea a monomerului și în consecință la o anumită conversie, reacția se întrerupe (tabela 150) [924—927, 928, 940, 952—945].

2.8.2.4. Topochimia elementului cristalin

Există puține studii detaliate privind structura elementelor cristaline ale monomerilor. Unii autori, consideră că factorul determinant, ce influențează procesul de polimerizare este aranjarea spațială a grupelor active ale monomerului, în rețeaua cristalină, prezentînd importanță distanța ce le separă și orientarea lor reciprocă [933].

Problema influenței distanței dintre grupele reactive ale monomerului, asupra procesului de polimerizare în fază solidă, a fost în amănunt cercetată de către F. L. Hirschfeld, G. M. Schmidt [955], în cazul polimerizării fotochimice a acidului acrilic, găsind o dependență liniară între structura cristalină și parametrii reacției.

El arată că dispunerea moleculelor în raport cu dubla legătură în rețeaua cristalină, se poate realiza în trei modalități fundamentale: α — în care distanța unei duble legături a unei molecule este de 3,7 Å, față de cea a altei molecule vecine; β— la care această distanță este 4,0 $\pm$ 0,1 Å, și în sfîrșit γ, la care acest parametru atinge 4,7 Å. În procesul de iluminare fotochimică formele α și β dimerizează, în timp ce γ nu reacționează. Deci pentru ca polimerizarea să aibă loc se impune ca distanțele ce separă două molecule monomere învecinate să fie mai mici decît 4,0 Å (tabela 151).

H. Morawetz și alți cercetători [918, 934, 956—960] subliniază importanța geometriei rețelei cristaline a monomerului pentru procesul de polimerizare, determinînd forma și lungimea lanțului, viteza, gradul de conversie și dă date comparative pentru săruri amorfe și cristaline din seria acrilică.

Polimerizarea 1,4 acetamidostirenului și 1,4— benzamidostirenului se produce numai în planul cristalografic 001 și nu și în cel perpendicular. Astfel polimerizarea se localizează în planuri paralele unele în raport cu altele, orientarea fiind determinată de rețea. Monomerul din planul în care are loc inițierea, polimerizează mai repede decît reușește cel aflat în planul inferior să prindă capătul activ al lanțului.

În rețeaua cristalină pot apare două cazuri extreme de propagare:

1) Rețeaua cristalină, controlează creșterea lanțului macromolecular, cînd este posibilă și formarea polimerilor cristalini, mai ales din monomeri ciclici.

Tabela 151

Influenţa distanţei dintre grupele active ale moleculelor monomere cristaline [902]

Monomerul	Structura chimică	Tipul de legătură	Distanţa intermolec. Å	Comportarea la polimerizare
Aldehida acetică	$CH_3\diagdown 1{=}O$	$C_{(1)} \ldots O$	3,15	polimerizabilă
Acidul acrilic	$_1CH_2{=}2{-}C(O)OH$	$C_{(1)} \ldots C_{(1)}$	3,53	polimerizabil
		$C_{(2)} \ldots C_{(2)}$	3,82	
Dicetena	$H_2C{=}$ (inel cu O 1 şi O 2) $C{=}O^2$	$C_{(1)} \ldots C_{(2)}$	4,05	
		$C_{(2)} \ldots C_{(3)}$	3,73	
		$C_{(3)} \ldots C_{(1)}$	3,75	polimerizabilă
		$C_{(1)} \ldots C_{(2)}$	3,44	
Trioxanul	$CH_2{-}O$ / O CH_2 / $CH_2{-}O$	C .... O	3,70	polimerizabil
Anhidrida maleică	O= (inel cu O) =O	$C_{(1)} \ldots C_{(1)}$	4,59	nepolimerizabilă
Stilbenul	(structură, 1)	$C_{(1)} \ldots C_{(1)}$	4,95	nepolimerizabil

2) Lanţul macromolecular se dezvoltă în fisurile reţelei, reprezentînd domenii dezordonate, creşterea fiind însoţită de o contracţie liniară.

Marea majoritate a sistemelor reprezintă cazuri intermediare între cele două extreme.

2.8.2.5. Transferul interfazic

La cea mai mare parte a monomerilor studiaţi, s-au observat, conducînd polimerizarea la temperaturi sub cea de topire, variaţii importante ale vitezei. Se crede că în aceste condiţii se produce orientarea moleculelor, avînd loc trecerea de la structura sticloasă la cea cristalină sau dacă există deja o modificaţie cristalină — transformarea sa în alta ; în sfîrşit mai este posibilă redistribuirea densităţii electronice a legăturilor interatomice [956].

Asemenea efecte se cunosc şi la alte reacţii în stare solidă — spre exemplu la izomerizarea N-alchil-N-vinilsulfonamidei în N-alchil-2-sulfoxilvinilamină sub acţiunea radiaţiilor ionizante [957].

Cauzele acestor transformări au fost cercetate de V. A. Karghin și colab. pe modelul nitrilului acrilic și metacrilatului de metil, a căror polimerizare a fost inițiată cu magneziu metalic. Autorii semnalează în timpul procesului, la două temperaturi relativ îndepărtate de punctul de topire al monomerilor (—160° și —135°C), două transformări exoterme ale sistemului înghețat. Prima corespunde trecerii stării sticloase în cea cristalină, însoțită de o polimerizare explozivă a monomerului, cea de a doua — cristalizării complete, însoțită de creșterea gradului de ordonare al moleculelor. Ambele transformări sînt ireversibile [908, 909, 925].

Nu întotdeauna, trecerea de la starea sticloasă la cea cristalină este însoțită de variații ale vitezei de polimerizare, ceea ce dovedește că moleculele de monomer chiar în stare sticloasă prezintă un oarecare grad de ordonare, mobilitatea lor prin trecerea la starea cristalină nesuferind modificări importante. Este cazul p-benzamidostirenului sau acenaftilenului [952, 958]. Mai mult se constată că unii monomeri (N-vinilcaprolactama [959, 960], acrilatul de metil [942, 943]) polimerizează mai rapid în stare sticloasă decît cristalină (ex. acetatul de vinil, de cinci ori mai rapid), ceea ce dovedește că un factor hotărîtor în polimerizarea în fază solidă nu este numai dispunerea ordonată a moleculelor ci și mobilitatea acestora.

2.8.2.6. Stereospecificitatea polimerilor sintetizați în fază solidă

S. Okamura și colab. [961] au sintetizat prin polimerizare în fază solidă polimeri stereoregulați pornind de la monomeri ciclici (3,3 bis (clormetil) oxiciclobutan, trioxan și tetraoxan). Acești compuși se caracterizează prin structură tridimensională în care două lanțuri oximetilenice se reunesc în configurații spiralate.

Y. Tabata și colab. au reușit să prepare polimeri stereospecifici din butilizocianat [962], nitril acrilic [963] și acetilenă [964], atît din monomeri puri, cît și din mestecuri: nitril acrilic cu propionitril, cu alcooli, cu metacrilonitril și alți compuși. Prin spectroscopie IR și diagrame de difracție el a dovedit că produsele de reacție astfel obținute prezintă caracter izo- sau sindiotactic.

Interesantă este sinteza compușilor macromoleculari stereospecifici din monomeri care prin polimerizare în fază solidă conduc la complecși cu ureea și tioureea. Aceste substanțe, prin cristalizare, formează spirale hexagonale ce închid goluri de dimensiuni suficiente pentru ca în ele să pătrundă molecule ale altor substanțe. Ureea, prezintă dimensiuni de ~1Å suficiente pentru ca în ele să se dezvolte lanțuri macromoleculare.

Pe acest principiu s-a încercat polimerizarea piperidinei, izoprenului și cloroprenului în complex cu ureea. Astfel V. S. Ivanov și alții [965] obțin polimerul *trans* al piperidinei complexat cu ureea.

J. F. Brown și D. H. White [966, 967] au găsit că butadiena în condiții similare se prezintă ca 1,4 butadienă și 2,3 dimetilbutadienă care în complex cu ureea conduc la polimeri stereoregulați.

C. H. Bamford [911] fotopolimerizează acidul metacrilic, obţinînd amestecuri de polimeri fibroşi, amorfi şi orientaţi.

În cazul monomerilor ciclici gradul de orientare al polimerilor, este proporţional cu mărimea cristalelor [921]. Alte numeroase lucrări semnalează posibilitatea sintezei stereoregulate pe calea polimerizării în fază solidă, dar nu este încă nici astăzi pe deplin elucidat mecanismul dispunerii ordonate a lanţurilor în structura polimerilor obţinuţi şi nici interdependenţa dintre reţeaua cristalină a monomerului şi ordinea lanţului polimer. Contribuţii importante în acest sens aparţin lui H. Morawetz [957] şi G. Adler [936].

2.8.3. Cinetica şi mecanismul polimerizării

Clarificarea mecanismului de reacţie în cazul polimerizării în fază solidă este legată de mari dificultăţi, căci analiza criteriilor ce justifică atribuirea unui mecanism sau altuia, unei reacţii chimice, conduce la contradicţii.

Una dintre metodele aplicate pentru studierea mecanismului de polimerizare, se bazează pe reacţia inhibării. Dar, în cazul polimerizării în fază solidă, se înregistrează comportări neconcludente ale monomerilor în raport cu inhibitorii, explicate pînă în prezent prin dificultăţile difuziei acestora în structura cristalină a monomerului.

S-a observat spre exemplu, în cazul polimerizării stirenului, că benzochinona introdusă în proporţie de 0,1%, nu numai că nu-şi exercită rolul de inhibitor, ci măreşte viteza de polimerizare [944], pirogalolul nu inhibă polimerizarea nitrilului acrilic [968] şi metacrilatului de metil [969], ceea ce sugerează mecanisme ionice. Aceeaşi părere formulează şi A. Charlesby [970]. Totuşi o serie de cercetători [917, 937, 972, 973] susţin un mecanism radicalic pentru polimerizarea în fază solidă a monomerilor. Ei explică slaba activitate a inhibitorilor în acest caz, prin posibilităţile lor de difuzie limitată în interiorul cristalilor monomeri; reacţia dintre radicali şi acceptori decurge doar superficial, perioada de inducţie prelungindu-se foarte mult. M. Magat [972], subliniază necesitatea pătrunderii intime a inhibitorului în reţeaua cristalină a monomerului (eventual prin cristalizarea comună a celor două substanţe) pentru a asigura eficacitate maximă reacţiei de inhibare.

Se pare, pe de altă parte, că eficacitatea inhibării depinde şi de mărimea moleculelor agentului folosit în acest scop [973].

O altă cale spre a dovedi caracterul radicalic al polimerizării se bazează pe înregistrarea spectrelor de rezonanţă electronică de spin (RES). Pentru o serie de polimeri sintetizaţi în fază solidă (poliacrilamidă, N, N′ metilbisacrilamidă, N-terţiar-butilacrilamidă) se obţin maxime, atribuite radicalului vinilic, al cărui semnal nu se modifică timp de şase săptămîni. G. Adler [929], e de părere că asemenea radicali apar prin intensificarea *nucleaţiei*, în timpul polimerizării în fază solidă, reprezentînd efectul eliberării particulelor active sub acţiunea tensiunii creiate de polimerul deja format asupra reţelei cristaline a monomerului.

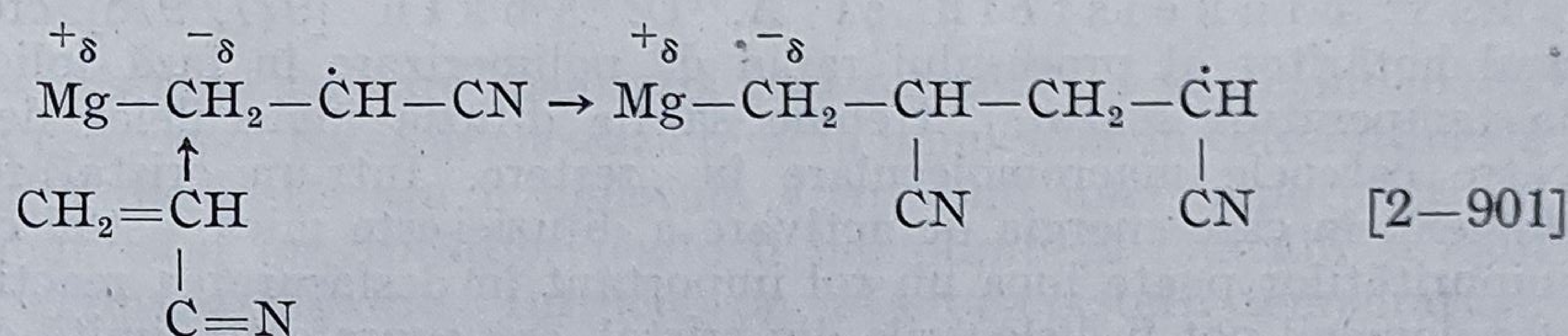
A. Charlesby [970] şi M. Magat [972] cred că deşi semnalul RES nu se modifică în timpul polimerizării acrilamidei, radicalii identificaţi nu se pot confunda cu cei ce ar apare în procesul de creştere. Aceşti autori, consideră radicalic mecanismul polimerizării în fază solidă, dar deosebit de cel ce decurge în fază lichidă.

Prin corelarea concentraţiei radicalilor calculaţi din spectrele RES cu cea provenind din gradele de conversie şi polimerizare, s-a dovedit că fiecărui lanţ macromolecular, îi revine un număr de radicali, fără să se demonstreze însă caracterul radicalic al reacţiei de propagare [959]. Totuşi H. Morawetz [957] evidenţiază în cazul metacrilatului de bariu, schimbarea semnalului RES, pe măsura polimerizării.

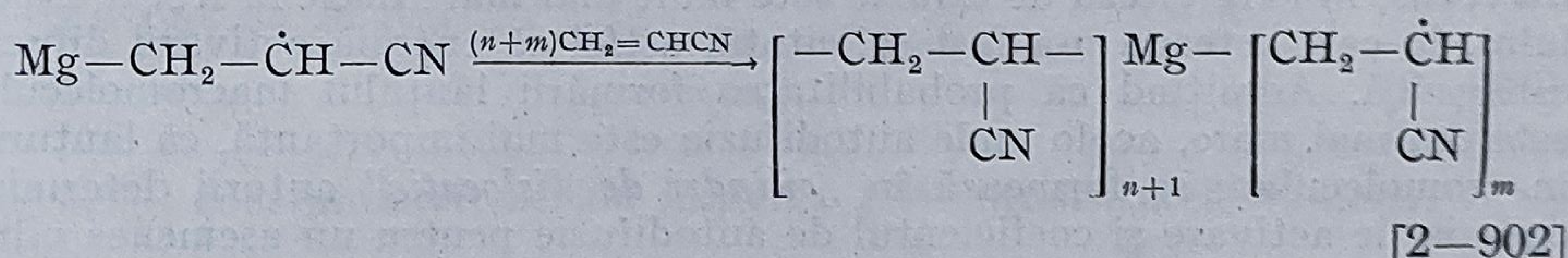
O altă particularitate a mecanismului polimerizării în fază solidă este că de cele mai multe ori reacţia se iniţiază prin particule radical-ionice, iar propagarea poate evolua ionic sau radicalic.

Astfel la polimerizarea nitrilului acrilic, iniţiată cu magneziu metalic. V. A. Karghin, consideră două mecanisme posibile [907—909]:

1) Ionic — prin fixarea moleculei monomere între Mg şi carbon:



2) Radicalic:



Alţi autori admit că şi propagarea poate avea loc prin intermediul radical-ionilor. Astfel S. Okamura [928], constată o modificare slabă, dar măsurabilă a proprietăţilor electrice (conductivitate, constantă dielectrică) la polimerizarea trioxanului cristalin iradiat, ceea ce dovedeşte posibilitatea unei polarizări parţiale a radicalilor sub influenţa radiaţiilor ionizante.

De asemenea, H. Morawetz [918], consideră că polimerizarea acrilamidei iniţiată pe aceeaşi cale, urmează schema:



sau, prin intermediul unui cation radicalic:



neexcluzînd şi posibilitatea apariţiei anion-radicalilor:



După părerea lui H. Morawetz [957] similar decurge şi polimerizarea acrilaţilor şi metacrilaţilor de calciu şi bariu.

Majoritatea ipotezelor, se apropie de cea formulată de N. N. Semenov, care arată că la iniţiere prin iradiere, orientarea moleculelor monomere favorizează apariţia lanţurilor crescătoare cu caracter radicalic sau ionic, care în cazul unui cristal ideal reacţionează nu cu o moleculă învecinată, ci cu lanţurile domeniului excitat [956]. El este de părere că energia eliberată prin actul elementar, propagîndu-se în masa fazei cristaline, excită moleculele monomerului astfel că ele sînt ,,pregătite'' şi rămîn în aşteptarea polimerizării. Electronul eliberat prin actul elementar al excitării se deplasează rapid în întreaga masă a cristalului. Pentru iniţierea polimerizării este suficient un singur electron, ceea ce explică valorile mici ale energiilor de activare, înregistrate la majoritatea polimerizărilor de acest tip.

Numeroşi autori, cercetînd polimerizarea în fază solidă a unui număr mare de monomeri, iau în considerare şi acest mecanism, denumit ,,*electronic*'' propus de N. N. Semenov [935, 939, 962, 963, 974, 976] deşi el nu poate fi extins pentru toate polimerizările monomerilor solizi.

E. Y. Finkelstein şi A. D. Abkin [977, 978] cred că stadiul hotărîtor al procesului rapid de polimerizare în fază solidă (lucrînd la temperaturi scăzute), trebuie să fie difuzia moleculelor de monomer către catenele macromoleculare în creştere. Într-un cristal real, există domenii în care energia de activare a difuziei este mică, astfel că prezenţa impurităţilor poate juca un rol important în desfăşurarea reacţiei. Asemenea domenii pot fi dislocările din cristal, sau suprafeţele limită dintre celulele cristaline. Dislocările din cristal pot fi privite drept *cilindri de diametru redus*, în care viteza de difuzie este mult mai mare decît în restul cristalului, în care reţeaua n-a fost solicitată, astfel că energia activării difuziei este mică. Admiţînd că probabilitatea formării lanţului macromolecular este cea mai mare, acolo unde autodifuzia este mai importantă, că lanţurile macromoleculare se formează în ,,*cilindri de dislocaţie*'' autorii determină energia de activare şi coeficientul de autodifuzie pentru un asemenea cilindru în care a avut loc reacţia dintre două molecule monomere.

În cazul difuziei prin vacanţele existente în cristal, utilizînd pentru calculul coeficientului de autodifuzie, (D) relaţia:

$$D = \frac{\delta^2}{6\tau_0} exp(-E/RT) \qquad [2-906]$$

în care δ -distanţa dintre minimele vecine ale energiei potenţiale de reţea; τ_0 — perioada de oscilaţie a moleculei în nodul reţelei; $E = E' + E''$ — suma energiilor de activare a formării şi difuziei vacanţelor; coeficientul 1/6 se înlocuieşte cu β, pentru cazul general şi depinde de geometria cristalului, (autorii găsesc valoarea $D \cong 10^{-6}$ cm$^2 \cdot 1^{-1}$).

Datele din literatura de specialitate arată că valoarea coeficientului de autodifuzie este foarte redusă pentru starea iniţială a moleculelor monomere.

E. I. Finkelstein şi A. D. Abkin, examinează două cazuri posibile de polimerizare: 1) cînd procesul decurge exclusiv în cilindri

de dislocaţie, 2) cînd decurge atît în aceste domenii de defect ale reţelei, cît şi la limita de separare a două celule cristaline.

Notînd cu σ_0 — densitatea dislocărilor, reprezentînd numărul golurilor existente în unitatea de lungime şi de volum (se admite că polimerizarea decurge în toate vacanţele existente), cu k_2 — constanta vitezei de creştere a lanţului macromolecular în lungul dislocaţiei, atunci cînd stadiul limitativ este difuzia moleculelor de monomer către lanţul în creştere $k_2 \simeq 10^{14} \cdot D_d \; 1 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$, iar k' — constanta vitezei de creştere la limita a doi germeni cristalini $\simeq 10^{14} \; D_1 \; mol^{-1} \cdot s^{-1}$ — unde D_d şi D_1 — respectiv coeficienţii de autodifuzie în dislocaţie şi la limita de separare.

Dislocaţia în care a apărut un germene al lanţului macromolecular, devine sursa altor vacanţe, datorită tensiunilor dezvoltate în reţea. Numărul lor depinde de distanţa cu care ele s-au îndepărtat de germenele ce le-a generat şi de rezistenţa cristalului. Pe măsura ridicării temperaturii, numărul dislocărilor trebuie să crească, astfel se produce scăderea modulului de forfecare G şi a tensiunii σ, proporţională cu el:

$$\sigma \simeq G/R \qquad [2-907]$$

în care R — distanţa cu care dislocaţia nou formată se poate îndepărta de cea care a generat-o. Ea se deplasează pînă în momentul în care întîlneşte cristalul o altă dislocaţie sau o moleculă aparţinînd unei impurităţi. În cristalul iradiat rolul impurităţilor poate fi îndeplinit de radicalii şi ionii formaţi sub acţiunea radiaţiei. Întrucît, pe măsura creşterii temperaturii concentraţia lor de echilibru scade, numărul dislocărilor formate va trebui să crească. Numărul vacanţelor din care polimerul lipseşte la un moment dat este dat de relaţia:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-k_1 I t} \qquad [2-908]$$

unde k_1 — constanta vitezei de iniţiere: I — intensitatea iradierii; t — durata.

Numărul dislocărilor conţinute în polimer:

$$\sigma_p = \sigma_0(1 - e^{-k_1 I t}) \qquad [2-909]$$

Dacă numărul dislocărilor generate de germeni:

$$\sigma' = \alpha \sigma_p \qquad [2-910]$$

atunci densitatea totală a dislocărilor „active" la un moment dat este:

$$\sigma_g = \sigma + \sigma' \qquad [2-911]$$

iar viteza formării polimerului, în regim staţionar:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_3} I \sigma_0 \sigma_g \qquad [2-912]$$

unde k_3 — constanta vitezei de întrerupere. Rezultă că viteza de polimerizare este constantă la σ_g constant. Intrucît

$$\sigma_g = \sigma_0 e^{-k_1 It} + \alpha\sigma_0(1 - e^{-k_1 It}) \quad [2-913]$$

viteza de reacţie este constantă la $\alpha = 1$.

Dar, trebuie luat în considerare faptul că legile cinetice ale polimerizării în fază solidă nu depind numai de σ_g, ci şi de natura reacţiilor elementare decurgînd în dislocări (vitezele specifice de iniţiere şi întrerupere k_1 şi k_3).

În timpul iradierii, pe măsura acumulării în cristal a defectelor şi impurităţilor, apar cauze ce frînează dezvoltarea dislocărilor noi. În acest caz α şi σ_g tind către zero.

Dacă viteza de difuzie la limita dintre două celule elementare cristaline este suficient de mare şi polimerizarea cristalului este posibilă în aceste condiţii ecuaţia [2—912], ia forma:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_d \alpha I \sigma_g + ke^{It} \quad [2-914]$$

unde: $k_d = k_1 k_2 / k_3$ pentru dislocaţii, iar ke — valoarea respectivă pentru reacţia decurgînd la limita de separare dintre germeni; α — numărul fragmentelor aflate la limita germenilor în care este posibilă formarea polimerului. Considerînd că $D_d \gg D_1$ şi respectiv $k_d \gg k_1$ rezultă că pe curba cinetică a polimerizării trebuie să apară în acest caz două segmente liniare. Schema cinetică prezentată este valabilă pentru reacţiile de polimerizare în fază solidă la temperaturi scăzute.

Existenţa unui grad de conversie limită, a cărui valoare depinde de temperatura de polimerizare, este legată de legile formării şi deplasării dislocaţiilor prin faza solidă a monomerului.

Dacă se admite că lanţul macromolecular creşte, în domeniul ordonat al reţelei monomerului, considerînd că în condiţiile iradierii $E'' = 0$, iar $E' = 5$ Kcal/mol, se obţine la 77°K, $D = 10^{-19}$ cm$^2 \cdot$ s^{-1}; constanta de creştere atinge maxim 10^{-4} l. mol^{-1}. s^{-1}. În acest caz durata formării unui lanţ de 10 unităţi structurale este $\sim 10^4$s, iar din 10^3 unităţi — 10^6 s. Deci polimerizarea rapidă, în fază solidă, la temperaturi scăzute, nu poate decurge în domeniul orientat al reţelei monomerului, ci în cel conţinînd neregularităţi structurale.

Aplicînd metoda orbitalilor moleculari, bazată pe reprezentarea grafică dată de M. G. Evans [979] a fost posibilă evaluarea energiei de activare a acestui tip de reacţie (Fig. 141). În baza rezultatelor obţinute E. Y. Finkelstein formulează concluzia că mecanismul polimerizării în fază solidă decurge prin intermediul ionilor liberi.

Metoda grafică elaborată de M. G. Evans, aplicată unei reacţii de tipul:



decurgînd atît ionic cît şi radicalic conduce, prin utilizarea ecuaţiei:

$$E = -A(r^6 + B\, exp(-ar)) \qquad [2—916]$$

unde: r — distanţa interatomică; $A = 358$ Kcal/mol · Å, B = 4,2 · · 10^4 Kcal/mol, $a = 3{,}58$ $Å^{-1}$, la valori mici ale energiilor de activare. Datele din literatură arată pentru numeroase cazuri studiate, că energia consumată pentru polimerizarea în fază solidă atinge maxim 500 Kcal/mol [980, 981].

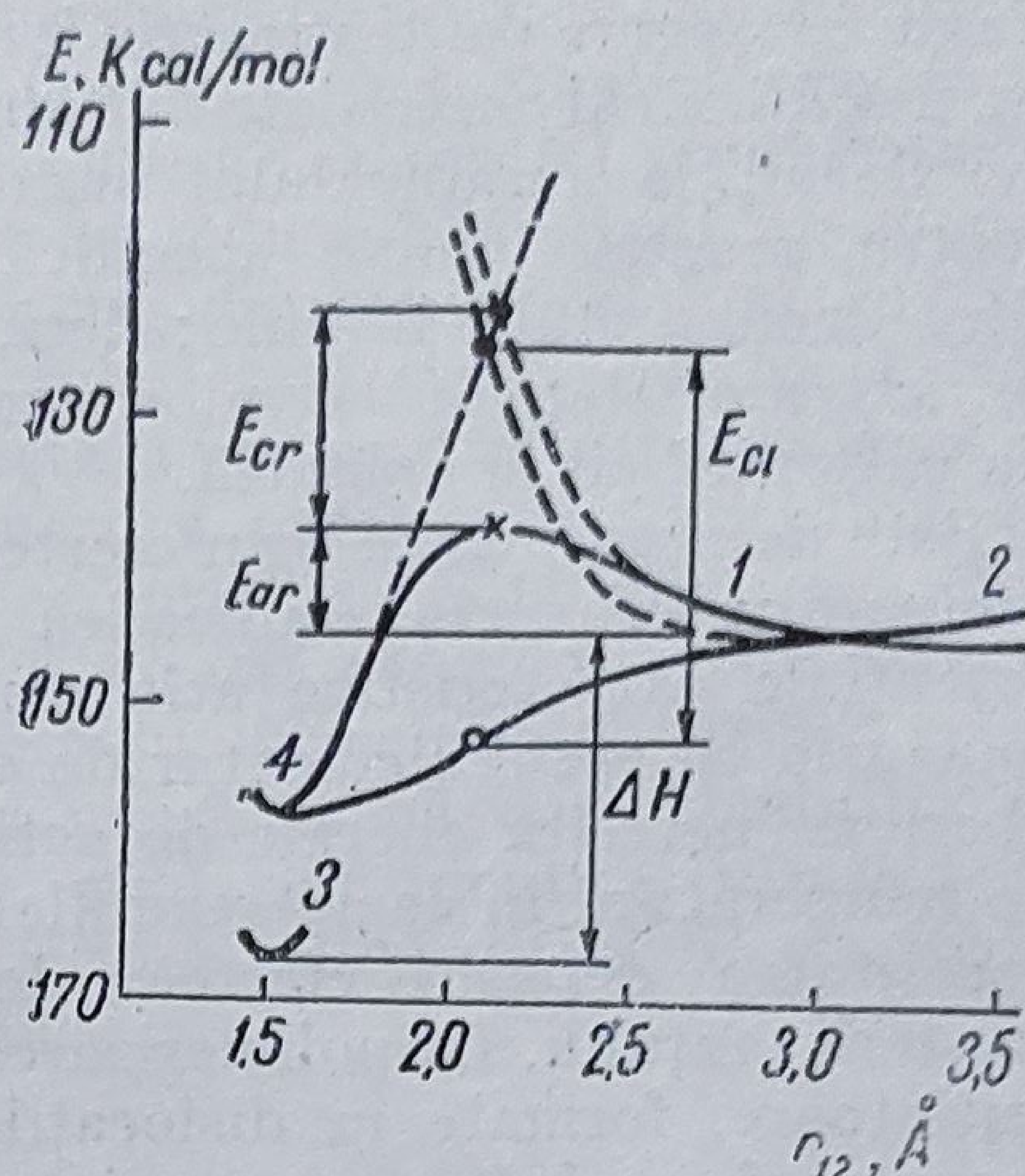


Fig. 141 Schema calculului grafic al energiei de activare a reacţiilor radicalice şi ionice, de adiţie la dubla legătură [716]:

1 — energia potenţială a stării iniţiale; *2* — pentru reacţia ionică; *3* — starea finală; *4* — energia totală a produsului de tranziţie; x-starea de tranziţie a reacţiei radicalice; o-starea reacţiei ionice, corespunzătoare intersecţiei curbelor energiei potenţiale a stării iniţiale şi finale a produsului; E_{cr}— energia de conjugare a sistemului în faza de tranziţie, la reacţia radicalică; E_{ci} — energia de conjugare la reacţia ionică; E_{ar} — energia de activare a adiţiei radicalice [978]

Se consideră, pentru reacţiile de tip ionic, că un factor important care concură la diminuarea energiei de activare este interacţiunea ion-dipolică. Astfel, curba corespunzătoare stării iniţiale (Fig. 142) s-a trasat ţinînd seama de interacţiunea centrului activ ionic cu grupa polară a monomerului. Nitrilul acrilic fiind considerat cel mai puternic polar dintre monomerii vinilici, a furnizat datele necesare rezolvării ecuaţiei [2—916] (3,88 *B* şi 5,55 *A*), *A* şi *B*, fiind cei deja specificaţi, depinzînd exclusiv de natura atomilor ce interacţionează. Curbele obţinute se dispun în raport cu cea caracteristică stării finale, în aşa fel că efectul termic, reprezintă 22,5 Kcal/mol.

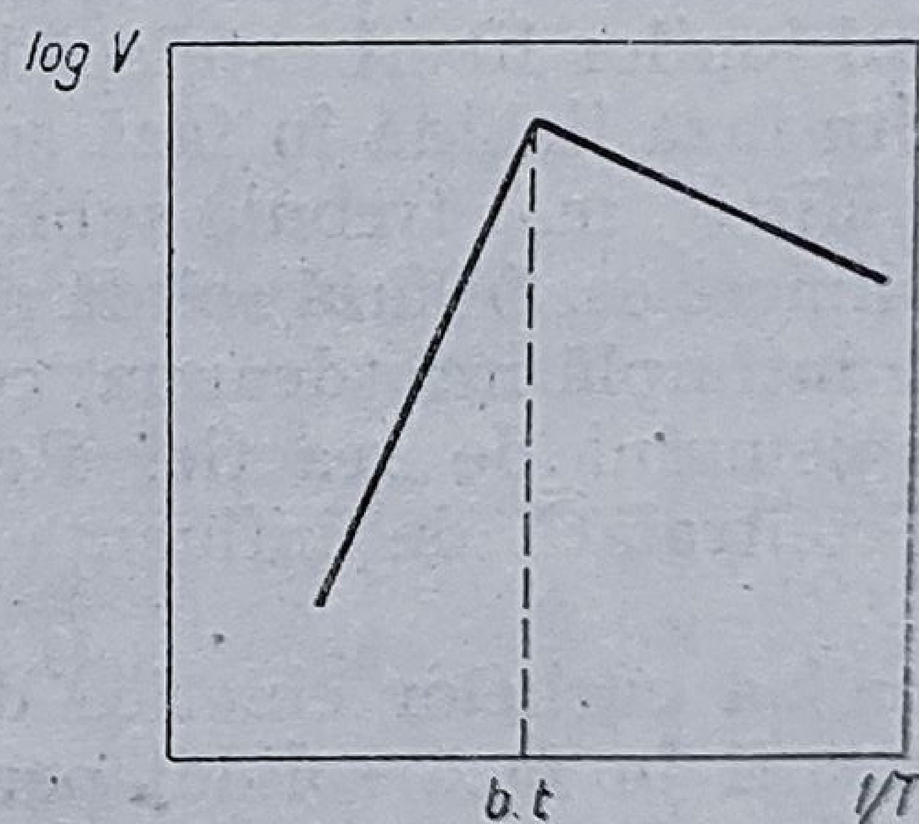


Fig. 142 Dependenţa logaritmului vitezei de polimerizare (log v) de 1/T (T-temperatura absolută în °K) la grupa I-a de monomeri [952]

Curbele energiei potenţiale ale sistemului iniţial şi produsului de tranziţie se intersectează în domeniul $r_{12} =$ = 2,05 Å. Pentru a obţine energia corespunzătoare acestei stări se impune determinarea pentru fiecare caz a energiei de conjugare şi scăderea acestei valori din energia aparţinînd stării punctului de intersecţie. Energia de conjugare evaluată pentru starea de tranziţie radicalică reprezintă 13,8 Kcal/mol. La calculul energiei de conjugare pentru cazul $r_{12} = 2{,}05$ Å se presupune că o parte din ea, în starea finală, este egală pentru radicalul şi ionul alilic. Energia de conjugare a radicalului alilic reprezintă aproximativ 30, iar a ionului (anion sau cation) 60 Kcal/mol [980]. Deci ener-

gia de conjugare pentru reacţia ionică corespunzătoare stării cu $r_{12} = 2{,}05$ Å va fi 27,6 Kcal/mol. Calculul grafic arată că energia de activare a reacţiei de adiţie a radicalului metilic la dubla legătură este 8 Kcal/mol, iar pentru reacţia ionică, specifică stării $r_{12} = 2{,}05$, cu 7,5 Kcal/mol mai mică decît a stării iniţiale; deci, un asemenea proces decurge fără energie de activare. Metoda dă valori egale ale energiei sistemului atît pentru reacţia cationică cît şi anionică.

Este de presupus că prin creşterea energiei de conjugare în reacţia ionică, comparativ cu cea radicalică se poate produce anihilarea barierei potenţiale caracteristice atît reacţiilor cationice cît şi anionice. Rezultă concluzia că actul elementar de creştere a lanţului prin intermediul ionilor liberi nu necesită energie de activare. Dependenţa vitezei de polimerizare de temperatură în cazul reacţiilor decurgînd în fază lichidă se explică prin necesitatea depăşirii efectelor de difuzie şi solvatare, nu pentru realizarea creşterii lanţului. La polimerizarea prin iradiere în fază solidă centrele ionice iniţiatoare, formate în dislocaţii, parcurg spaţii libere pînă la molecula monomeră vecină cu care interacţionează în sensul dimerizării. Deci ele nu întîmpină dificultăţi şi din acest motiv nu necesită energii de activare. Datorită deformaţiei reţelei, cauzate de formarea dimerului în sistem, se crează condiţii pentru creşterea neactivată a lanţului macromolecular [977] şi anume: sub acţiunea radiaţiilor în cristal se formează *exitoni* care migrează către diferitele defecte, către dislocaţii, în interiorul cărora energia lor se transformă în energia fotonilor [979]. Autodifuzia se va realiza în acest caz pe seama energiei de iradiere. Procesul de creştere se va produce în dislocaţii, prin intermediul ionilor liberi, cu energii termice nule de activare, putînd decurge chiar la temperatura heliului lichid. Se pare că trăsătura caracteristică a unui proces de polimerizare în fază solidă prin intermediul ionilor liberi este scăderea bruscă a energiei de activare prin trecerea din fază lichidă în fază solidă [978].

În sfîrşit, mai trebuie subliniat faptul că deşi ar fi normal ca monomerii să polimerizeze în fază solidă prin acelaşi mecanism ca în cea lichidă, aceasta nu se întîmplă întotdeauna, constituind încă o dificultate pentru elucidarea mecanismului de reacţie. Rezultă cu claritate, că reacţia de propagare este controlată de influenţa reţelei cristaline asupra polimerizării [981, 982].

Analiza curbelor cinetice de conversie aparţinînd monomerilor ce polimerizează în fază solidă, permite gruparea lor în trei tipuri: primul, la care dependenţa timp-conversie este liniară, înregistrată la un număr mare de monomeri (trioxan [927], metacrilonitril [970], butilizocianat şi fenilizocianat [962], acetilenă [964] metacrilat de metil şi clorură de vinil dispersaţi în ulei de parafină [960], *p*-acetamido- şi *p*-benzamidostiren [928]), explicată de A. Chapiro prin menţinerea unei concentraţii cvasistaţionare a macroradicalilor în timpul polimerizării [960].

Un alt caz este acela cînd polimerizarea prezintă caracter de autoaccelerare, evidenţiat la iodura şi bromura de tributilvinil-fosfoniu [983], N — vinilcarbazol [918, 935, 982, 984], N — vinilsuccinimid [927, 972, 985, 986], acrilat de potasiu [905], acid metacrilic [911], [930].

V. A. Karghin şi G. Adler sînt de părere că efectul de autoaccelerare apare la monomerii pentru care creşterea lanţului are loc la limita de separare monomer cristalin- polimer. În acest caz, iniţial polimerizarea este frînată, din cauza mobilităţii extrem de reduse a moleculelor monomere, dispuse ordonat în reţea. Pe măsura creşterii conversiei însă, macromoleculele formate distrug din ce în ce regularitatea sistemului, suprafaţa de contact monomer-lanţ crescător se măreşte şi procesul se autoaccelerează.

În sfîrşit, ultimul tip grupează monomerii a căror reţea cristalină se caracterizează prin parametri identici cu cei proprii polimerului, aşa cum se întîmplă în cazul monomerilor ciclici. La această categorie autoaccelerarea nu se mai produce. Reprezentativă este N-vinilsuccinimida [985].

Experimentarea cu numeroşi monomeri a arătat că deşi condiţiile de reacţie (temperatură, calitatea cristalelor, etc.) sînt identice, vitezele de polimerizare pentru procesele decurgînd în fază solidă diferă foarte mult. Acest parametru, se exprimă prin relaţia:

$$v = kI^{\alpha} \qquad [2-917]$$

în care α ia valori cuprinse între 0,5—1,0, după cum întreruperea este bi-sau monomoleculară.

În fază solidă, difuzia fiind minimă, întreruperea bimoleculară sau nu se produce, sau este neglijabilă. În regim staţionar, pentru mecanisme radicalice $\alpha \neq 0,5$. În unele cazuri, valoarea acestui parametru depinde de intensitatea iradierii. Astfel la polimerizarea 33' bisclormetiloxiciclobutanului, în domeniul de intensităţi 1—50 rad/s, $\alpha = 0,5$, iar pentru intensităţi mai mari $\alpha < 0,5$ [918, 923]. Un asemenea efect, indică recombinarea parţială a particulelor intermediare active, înainte ca ele să iniţieze propagarea (valorile α pentru cîteva cazuri de polimerizare în fază solidă sînt redate în tabela 152).

Tabela 152

Valoarea coeficientului α pentru diferiţi monomeri [902]

Monomerul	α	Monomerul	α
β-propiolactonă	0,9	Acid metacrilic	0,6
Dicetenă	0,8	2 metil 5 vinilpiridină	1,0
3,3 bisclormetiloxiciclobutan	1,0	Acetilenă	1,0
Aldehidă formică	0,7	*m*-vinilcarbazol	0,6—0,75
Nitril acrilic	1,0	Metacrilat de cetil	1,0
Acetat de vinil	0,8	Acrilamidă	1,0

Toţi monomerii polimerizabili în fază solidă pot fi împărţiţi în patru grupe, funcţie de temperatura lor de topire [960]: prima, cuprinde monomeri ce polimerizează rapid în fază solidă, sub punctul lor de topire. Dintre aceştia fac parte nitrilul acrilic, stirenul, metacrilonitrilul, fenilacetilena, octametilciclotetrasiloxanul şi aldehida formică (aceasta după alţi autori [952] ar aparţine grupei a III—a).

Accelerarea polimerizării prin schimbarea fazei lichide în fază solidă este probabil determinată de frînarea reacţiei de întrerupere, datorită diminuării difuziei şi creşterii propagării. Se pare că în acest caz mecanismul radicalic ce caracterizează polimerizarea în fază lichidă este înlocuit cu cel ionic în fază solidă (Fig. 142).

Monomerii caracterizaţi prin cinetică accelerată generează în genere polimeri amorfi, ordinea caracteristică reţelei cristaline a monomerului nefiind transmisă şi compusului macromolecular. Cauza, după cum arată G. Hardy [985], este legată de dispunerea nefavorabilă a moleculelor monomere în reţeaua cristalină, formarea catenei macromoleculare fiind doar atunci posibilă, cînd molecula poate fi eliberată din reţea. Macromoleculele formate rezultă astfel neordonate.

Este de presupus că asemenea monomeri nu polimerizează în reţeaua cristalină ci polimerul rezultat formează o nouă fază. Mobilitatea moleculelor monomere creşte pe măsura distrugerii straturilor limită între care se dezvoltă polimerul ; creşte astfel numărul defectelor în reţea şi aceasta este încă o explicaţie a caracterului autoaccelerat al reacţiei.

A doua grupă de monomeri, polimerizează exclusiv în fază solidă, în fază lichidă conducînd doar la oligomeri : aldehida acetică, trioxanul, hexametilciclotrisiloxanul, β-propiolactona, dicetena, 3,3 bis(clormetil) oxiciclobutanul. Polimerii rezultaţi din această categorie de compuşi prezintă în genere caracter cristalin. Moleculele monomere sînt astfel ordonate în reţea, încît nu este necesară distrugerea acesteia pentru ca polimerizarea să se producă. Se observă totuşi că peste gradul de conversie de 10—20% numărul defectelor existente în reţea este aşa de mult afectat încît polimerizarea încetează. Această diminuare a punctelor de defect, se produce pe de o parte datorită formării straturilor limită, heterogene, dezordonate şi pe de altă parte datorită creşterii mobilităţii în interiorul lor.

Întrucît aceşti monomeri iniţiaţi catalitic, polimerizează în fază solidă printr-un mecanism exclusiv ionic A. Chapiro atribuie şi polimerizării lor în fază solidă acelaşi caracter (Fig. 143).

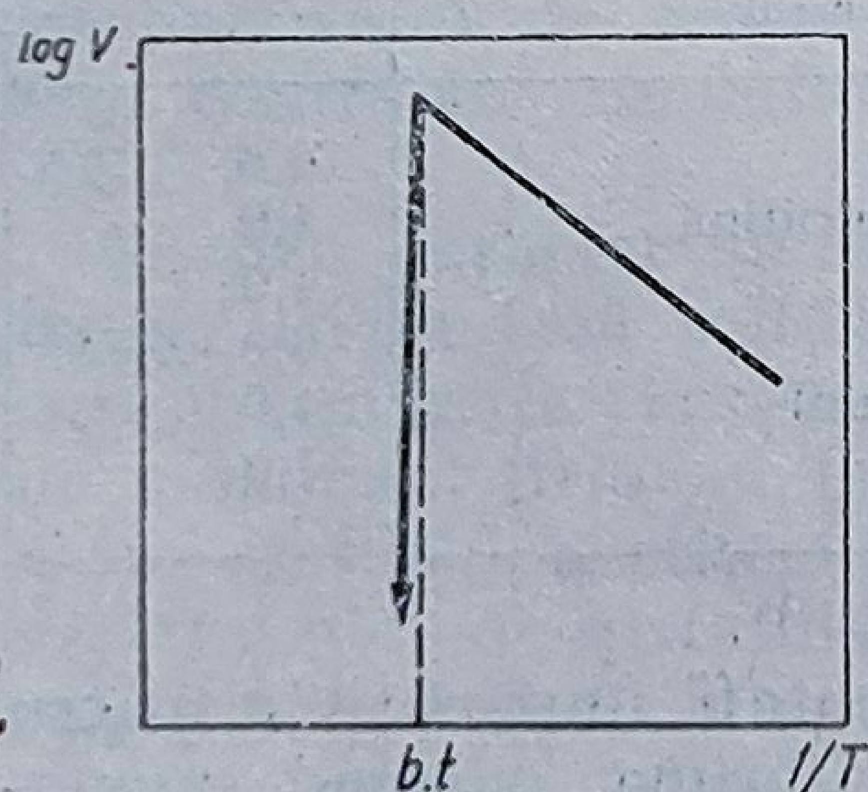


Fig. 143 Dependenţa logaritmului vitezei de polimerizare (log v) de $1/T$ (T—°K), la grupa a II-a de monomeri [952]

Din grupa a III-a fac parte monomerii care în fază solidă polimerizează mai lent decît în fază lichidă : lauratul de vinil, stearatul de vinil, trioxanul, cetilvinileterul. Aceştia prezintă curbe liniare de conversie şi se caracterizează prin grade mari de transformare. Fiind monomeri ce conţin lanţuri hidrocarbonate lungi polimerizează în fază solidă, fără adausuri, în timp ce metacrilatul de metil se transformă în polimer numai utilizînd plastifianţi sau crescînd mobilitatea moleculelor sale (Fig. 144).

Această grupă de polimeri, se caracterizează prin faptul că moleculele monomere sînt dispuse în cristal în formă cu totul dezordonată, polimerizarea putînd să progreseze pînă la conversii mari fără a fi împiedicată de reţea. Se obser-

vă astfel că structura cristalină a monomerilor caracterizați prin substituienți de dimensiuni mari, ca în cazul stearatului de vinil, este determinată de cristalizarea lanțurilor parafinice hidrocarbonate. Moleculele monomerului se ordonează în lungul catenei alifatice în structuri stratificate, astfel că grupele vinilice formează un plan. Prin polimerizarea în fază solidă, acest monomer se transformă probabil într-un polimer sindiotactic prin interacțiunea straturilor vinilice polare.

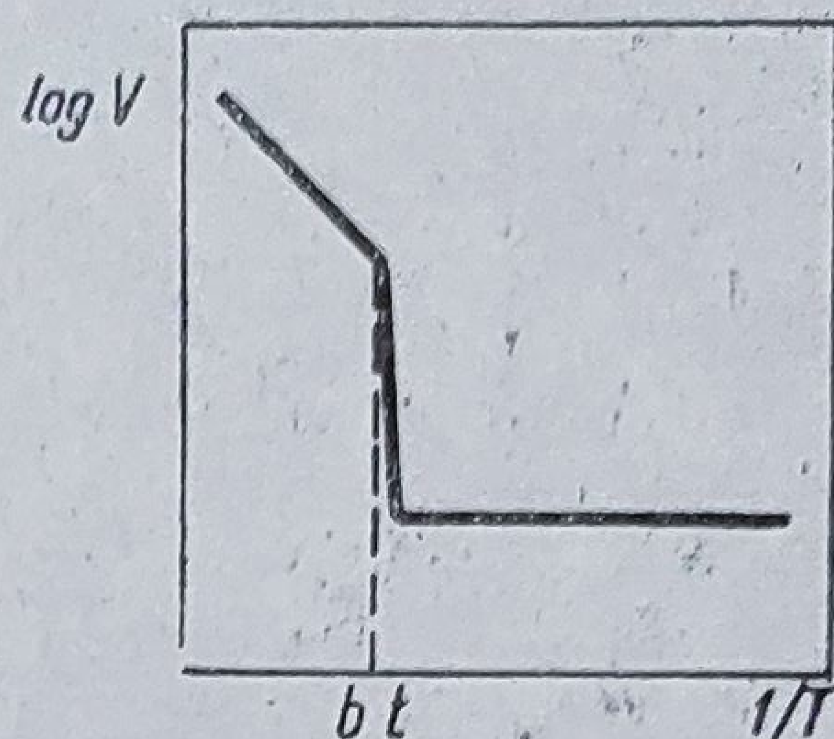


Fig. 144 Dependența logaritmului vitezei de polimerizare (log v) de $1/T$ °K la grupa a III-a de monomeri [952]

În sfîrșit o ultimă categorie de monomeri sînt cei care se caracterizează prin viteze de polimerizare în fază solidă și lichidă comparabile. Din această grupă fac parte p-acetamidostirenul, N-vinilcarbazolul, vinilpirolidona, stearatul de vinil, acetonaftilena hexafluorpropena. Comportarea lor în timpul polimerizării în fază solidă rezultă din figura 145. Rețeaua cristalină a monomerului, favorizează în acest caz polimerizarea pînă la grade de conversie de 10—20% fără ca molecula s-o părăsească.

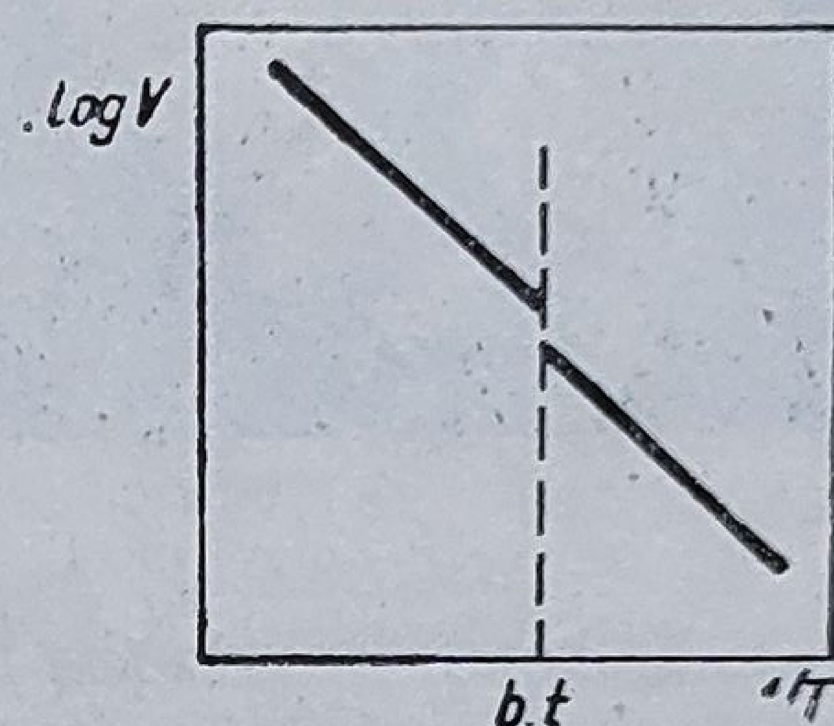


Fig. 145 Dependența logaritmului vitezei de polimerizare (log v) de $1/T$ °K la grupa a IV-a de monomeri [952]

Lungimea catenelor macromoleculare formate este determinată de numărul punctelor de defect și de centrele de inițiere formate sub acțiunea iradierii. Viteza de polimerizare, după ce conversia atinge 15—20%, scade considerabil, iar în sistemul monomer-polimer se produce o pronunțată dezordine. Ulterior, polimerizarea nu mai decurge în interiorul rețelei cristaline a monomerului, ci urmează o cinetică autoaccelerată tipică, fapt confirmat de G. H a r d y, prin microscopie în lumină polarizată [985] (Fig. 146—149). Se constată că starea cristalină inițială a monomerului (Fig. 146) sub influența centrelor de inițiere și primelor lanțuri macromoleculare formate, este străpunsă, capătă puncte de dezordonare, care se accentuiază pe măsura creșterii conversiei (Fig. 147—149). Dacă la o conversie de 24% laturile elementelor cristaline mai pot fi încă recunoscute, la valori mari ale acesteia (50%), ele dispar cu desăvîrșire, constatîndu-se o dezordine caracteristică stării autoaccelerate. Rezultă că forma curbelor cinetice dă posibilitatea clarificării caracterului polimerizării în fază solidă. În acest caz joacă un rol deosebit condițiile de obținere a fazei cristaline a monomerului, cît și diferitele transformări polimorfe ale acestora.

Importanța influenței structurii fizice a monomerului, pentru caracterul polimerizării în fază solidă este sugestiv ilustrată prin comportarea esterului vinilic al acidului p-nitrobenzoic. Acest monomer este nepolimerizabil prin mecanismul radicalic obișnuit întrucît grupa nitro joacă rol de inhibitor intern, ilustrînd un interesant caz de autoinhibare. În fază solidă a fost posibilă transformarea sa în polimer, în figura 150 fiind reprezentată variația



Fig. 146 Polimerizarea în fază solidă, prin iradiere, la 0 °C, la o conversie de 0% a carbonatului de viniliden, înregistrată la microscopul polarizant [987]



Fig. 147 Idem la o conversie de 4,6% [987]



Fig. 148 Polimerizarea în fază solidă, prin iradiere la 0 °C la o conversie de 24% a carbonatului de viniliden, înregistrată la microscopul polarizant [987]

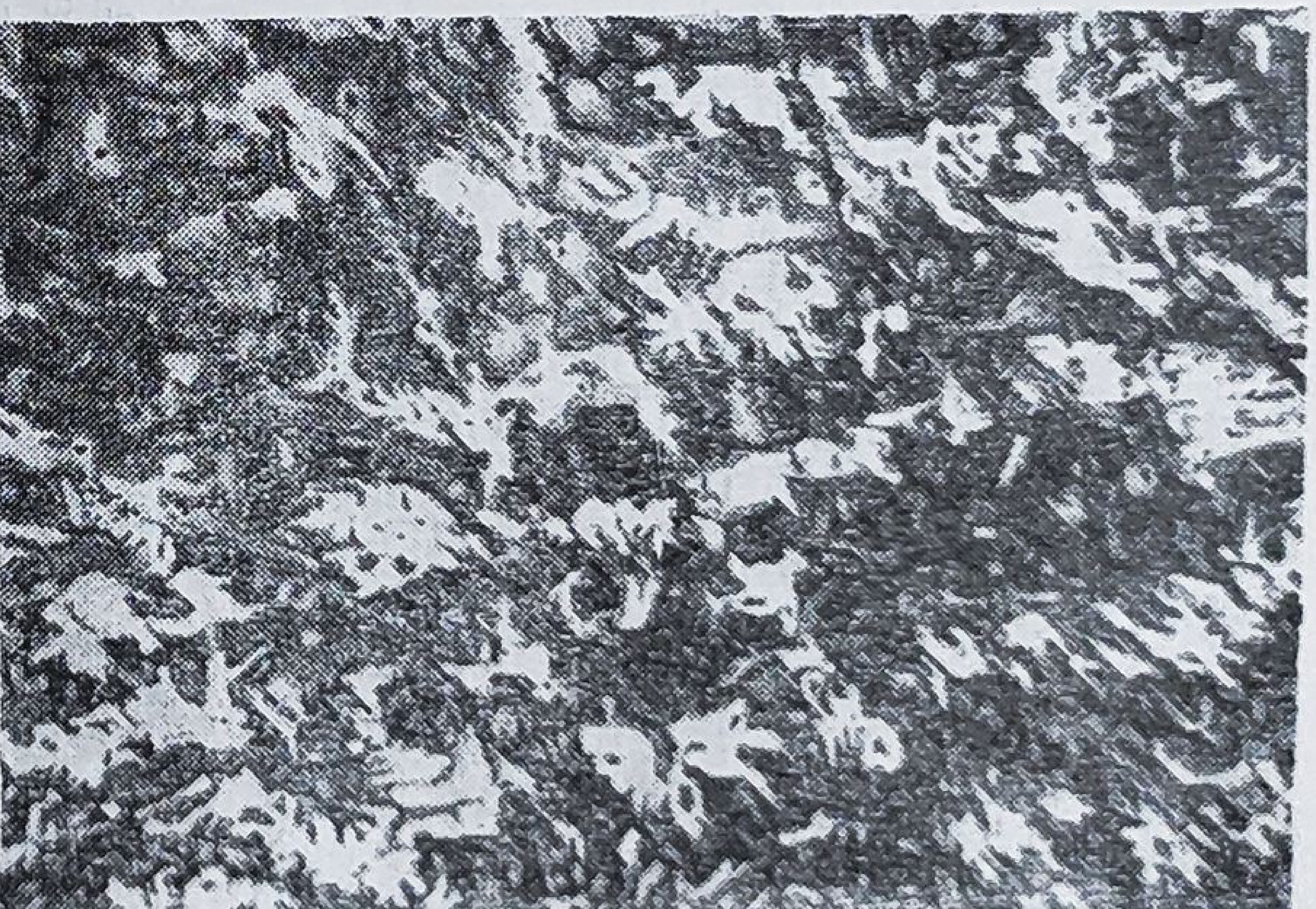


Fig. 149 Idem la o conversie de 50% [987]

punctului de topire al monomerului pe măsura desfăşurării procesului. Curba 3 arată clar că formarea polimerului frînează scăderea punctului de topire al monomerului. În reţeaua cristalină grupa nitro nu-şi poate exercita probabil acţiunea de inhibare, favorizînd polimerizarea după o cinetică liniară a monomerului.

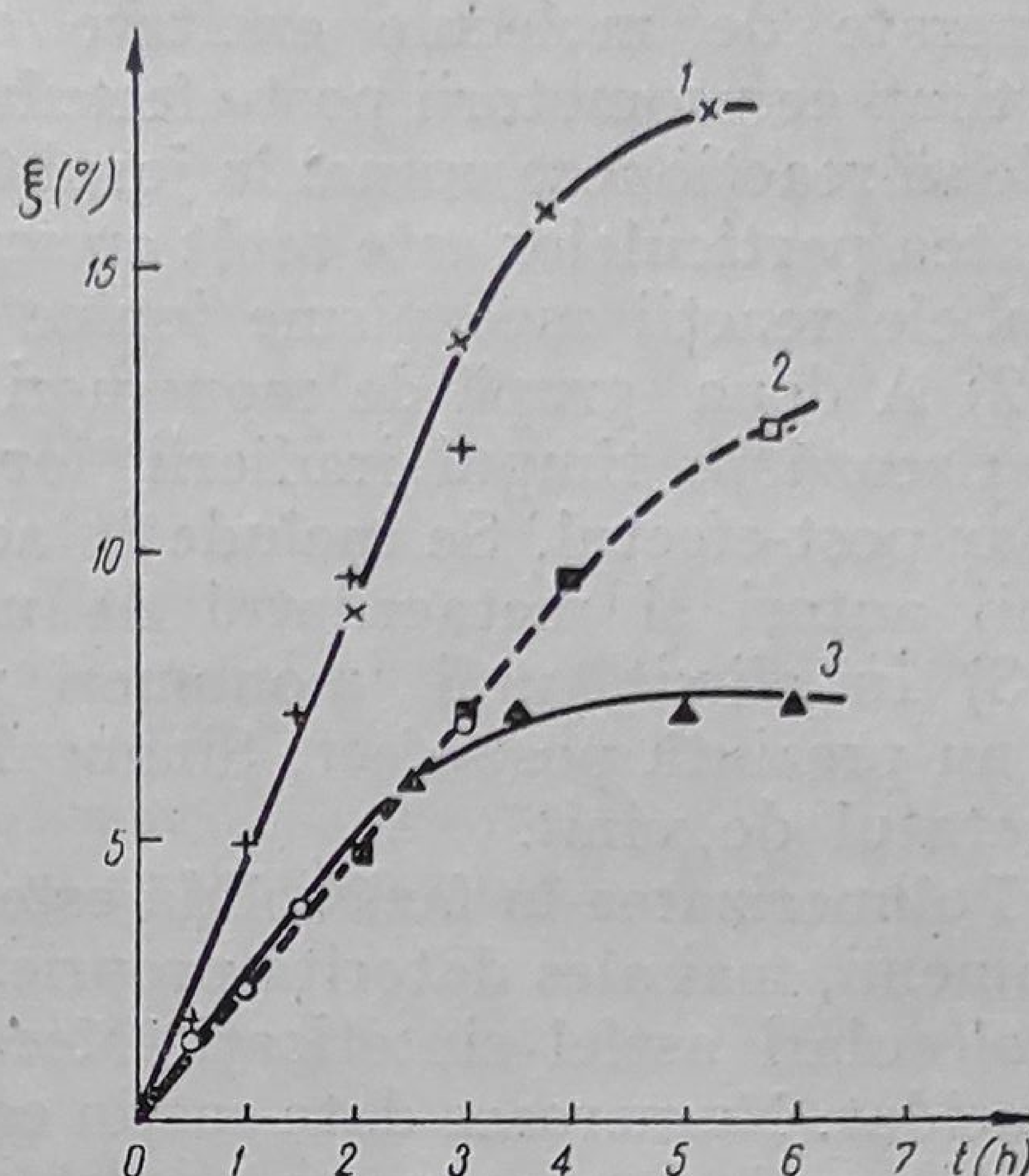


Fig. 150 Curbele cinetice ale polimerizării în fază solidă a p-nitrobenzoatului de vinil, la o iradiere cu o doză de 100 · 10^4 rad/h: 1—55 °C; 2—20 °C; 3—71 °C [952]

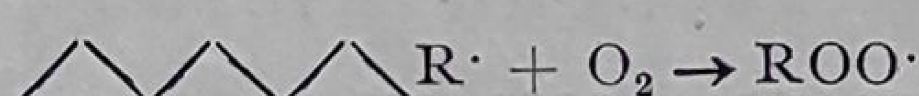
2.8.3.1. Post-efectul polimerizării în fază solidă

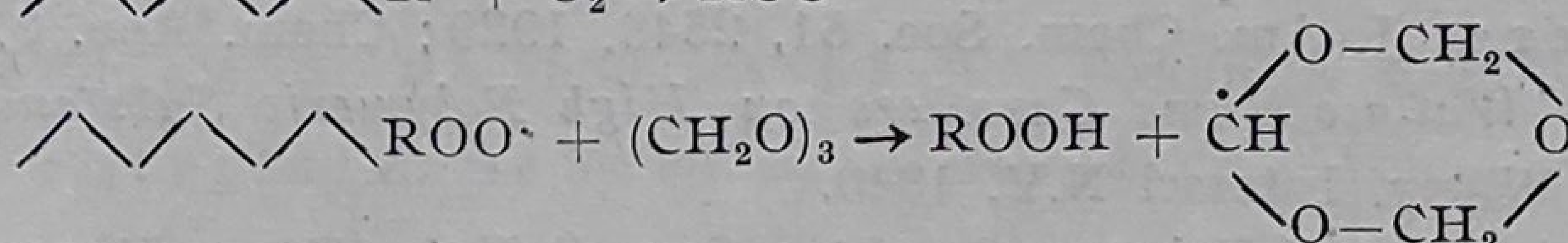
Post-efectul sau *post-polimerizarea* reprezintă continuarea reacţiei şi după întreruperea iradierii, deci formării centrelor de iniţiere.

În funcţie de comportarea lor în timpul polimerizării şi post-efectului, monomerii iradiaţi în fază solidă, pot fi grupaţi după cum urmează [902]:

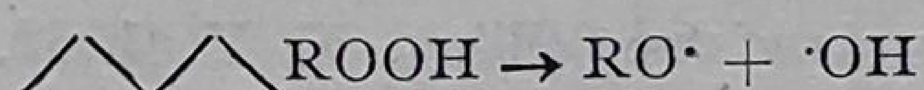
1) Monomeri care polimerizează în timpul iradierii şi prezintă post-efectul după încălzire, începînd de la o anumită temperatură pînă la punctul de topire al monomerului. Din această categorie fac parte acrilamida, nitrilul acrilic, aldehida formică.

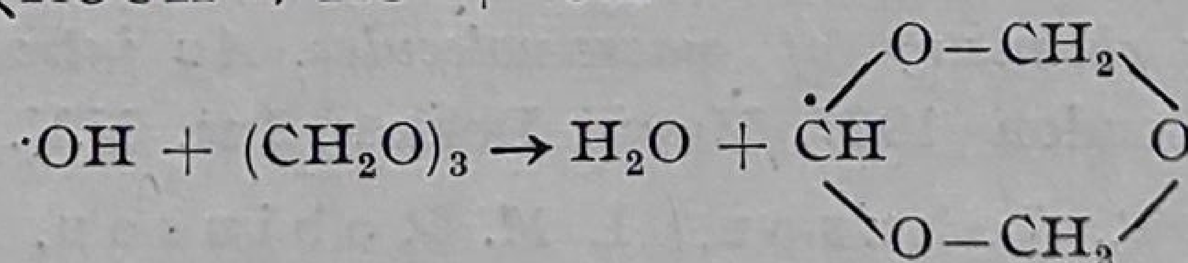
Numeroşi autori sînt de părere că indiferent de mecanismul polimerizării prin iradiere în fază solidă, post-efectul are la bază procese radicalice [918, 972, 973, 985]. De asemenea se subliniază sensibilitatea acestui proces la acţiunea oxigenului. V. A. Karghin presupune, în cazul trioxanului dezvoltarea reacţiei conform schemei:





[2—918]





S. Okamura subliniază diferenţele mari existente între energiile de activare ale polimerizării prin iradiere în fază solidă (5 Kcal/mol) şi ale post-efectului în prezenţa oxigenului (40 Kcal/mol), explicîndu-le prin deosebiri între mecanismele de reacţie ce caracterizează cele două faze [919, 920]. R. Benssanson, crede că centrii iniţiatori ai celor două reacţii sînt de provenienţă diferită şi anume: cele care propagă polimerizarea sînt

generate de molecule excitate conţinînd surplusuri energetice ridicate, în timp ce promotorii post-efectului derivă din molecule slab excitate, capabile să reacţioneze numai în jurul temperaturii de schimb a fazei, cînd mobilitatea particulelor este mult crescută [974]. Alţi autori preconizează pentru ambele reacţii mecanisme ionice [944].

2) A doua grupă de monomeri se caracterizează prin faptul că nu polimerizează în timpul iradierii, iar prin încălzirea substanţei, se manifestă doar post-efectul. Se include în această categorie aldehida formică şi după unii autori şi metacrilatul de metil [989].

3) În sfîrşit, unii monomeri polimerizează numai în timpul iradierii şi nu prezintă post-efect. Singurul cu o comportare clară în acest sens este acetatul de vinil.

Polimerizarea în fază solidă este unul dintre cele mai noi şi de perspectivă domenii, mai ales datorită proprietăţilor excepţionale ale compuşilor macromoleculari astfel sintetizaţi. Mecanismul său încă nu poate fi considerat elucidat. Numeroase date susţin calea radicalică, mai fundamentate par cele ce încearcă demonstrarea caracterului ionic sau mixt. Nu este exclus însă, ca în funcţie de natura chimică şi mai ales structura fizică a monomerului. de condiţiile concrete de lucru, reacţia să poată evolua în mai multe direcţii. Desigur, acumularea de noi date experimentale, discuţia şi interpretarea lor critică vor contura cu claritate posibilităţile polimerizării în fază solidă, care în viitor să se dezvolte ca un proces de polimerizare în fază omogenă, independent, guvernat de legi proprii la proporţii comparabile cu ale proceselor omogene în fază lichidă şi în concurenţă cu acestea.

Bibliografie

[1] W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc. 51, 2548, 1929; Chem. Rev. 8, 353, 1931; *Collected Papers of Wallace Hume Carothers on High Polymeric Substances* H. Mark şi G. S. Whitby, Willey, Intersci N.Y. 1940.
[2] P. J. Flory *Principles of Polymer chemistry,* Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y. 1953
[3] J. K. Stille *Introduction to Polymer chemistry* Willey, N, Y. 1962, citat în [4]
[4] A. Ravve *Organic chemistry of macromolecules. An introductory textbook.* (Edward Arnold Publishers) London 1967. Marcel Dekker, Inc. N.Y.
[5] W. L. Truett, D. R. Johnson, I. M. Robinson, B. A. Montague J. Am. Chem. Soc. 82, 2337, 1960
[6] L. A. Auspos, L. A. R. Hall, J. K. Hubbard, W. Kirk Jr., J. R. Schaefgen, S. B. Speck J. Polym. Sci. 15, 9, 1955
[7] J. R. Schaefgen J. Polym. Sci. 15, 203, 1955
[8] L. A. Auspos, C. W. Burnam, L. A. R. Hill, J. K. Hubbard, W. Kirk, J. R. Schaefgen, S. B. Speck J. Polym. Sci, 15, 19, 1955

[9] J. W. Breitenbach, K. Hamann, W. Kern, O. Kratky, H. Kroepelin, H. Kuhn, F. Patat, E. F, F. H. Müller, A. Münster, E. F. Richter, G. V. Schulz, R. Signer, H. A. Stuart, R. Wieweg Makromol. Chem. XXXVIII, 1, 1960
[10] T. Kagiya, M. Izu J. Res. Inst. Catalysis, Hokaido Univ. 16, 1, 155, 1968
[11] T. Kagiya, M. Izu, K. Fukui Bull. of Chem. Soc. Japan 40, 5, 1045, 1967
[12] G. Champetier, L. Monnerie *Introduction à la chimie macromoleculaire*. Masson et C^ie Edit. Paris, 1969
[13] K. O. Driscoll, T. Yonezawa Rev. Macromol. Chem. 1, 1, 1966
[14] M. G. Evans, J. Gergely, E. C. Seaman J. Polym. Sci. 3, 866, 1948
[15] M. J. S Dewar J. Am. Chem. Soc. 74, 3341, 1952
[16] K. Fukui, T. Yonezawa, K. Morokuma, J. Polym. Sci. 49, 11, 1961
[17] K. Hayashi, T. Yonezawa, C. Nagata, S. Okamura, K. Fukui J. Polym. Sci. 20, 537, 1956
[18] K. Hayashi, T. Yonezawa, S. Okamura, K. Fukui J. J., Polym. Sci. A 1, 1405 1963
[19] S. Okamura, K. Katagiri, T. Yonezawa, Polym. Sci. 42, 535, 1960
[20] T. Yonezawa, K. Hayashi, C. Nagata, S. Okamura, K. Fukui J. Polym. Sci. 14, 312, 1954
[21] T. Yonezawa, T. Higashimura, K. Katagiri, S. Okamura, K. Fukui Kobunshi Kagaku 14, 46, 1957 citat în [13]
[22] K. E. O'Driscoll, T. Yonezawa, T. Higashimura J. Polym, Sci A 3, 2215, 1965
[23] K. F. O'Driscoll, T. Yonezawa, T. Higashimura Makromol. Chem. 1, 17, 1966
[24] V. A. Kabanov *Polimerizația himiceski aktivirovannîh i organizovannîh monomerov, în : Kinetika i mehanizm obrazovania i prevrascenia makromolekul.* Izd. Nauka, Moskva, 1968, 25
[25] V. A. Karghin, V. A. Kabanov D.A.N. SSSR, 167, 124, 1966
[26] M. Szwarc Adv. in Polym. Sci. 4, 1, 1965
[27] C. H. Bamford, H. Block *Polyaminoacids, Polypeptides and Proteins.* Univ. Wisconsin Press, 1961, 65
[28] M. Gudman, E. Peghion Vysokomol. Soedin, A 9, 247, 1967
[29] O. Wichterle, Z. Sebenda, D. Kralicek Himia i tehn. polimerov 7, 39, 1961
[30] V. A. Karghin, V. A. Kabanov, K. V. Aliev, E. F. Razdorski DAN, SSSR, 160, 604, 1965
[31] V. A. Kabanov, K. V. Aliev, V. A. Karghin Vysokomol. Soedin 10 A, 1618, 1968
[32] V. A. Kabanov, K. V. Aliev, O. V. Karghina, T. I. Patrikeeva J. Polym. Sci. 16 C, 1079, 1967
[33] K. V. Aliev Kand. Dissertația, M. INHS im. A.V. Topcieva, AN, SSSR, 1966, citat în [24]
[34] V. A. Kabanov Doktorskaia Disertația M. INHS im. A.V. Topicieva, AN, SSSR, 1966, citat în [24]

[35] V. A. Kabanov, V. P. Zubov, V. P. Kovaleva, V. A. Karghin J. Polym. Sci. C, 4, 1009, 1964
[36] V. A. Karghin şi colab. Vysokomol. Soedin. 6, 1676, 1814, 1852, 1964
[37] E. C. Sulghina, V. P. Zubov, V. A. Kabanov, V. A. Karghin Vysokomol. Soedin. 8, 1942, 1966
[38] Y. Furukawa, F. Saegusa, N. Mise, A. Kawasaki, Makromol. Chem. 39, 243, 1960
[39] R. Oda, S. Munemiya Makromol. Chem. 43, 149, 1961
[40] I. B. Americ, I. I. Constantinov, B. A. Kreutsel Simpozionul Internaţional de chimie macromoleculară Tokio—Kioto, 1966 citat în [24]
[41] V. A. Karghin, V. A. Kabanov, I. M. Papisov DAN, SSSR, 141, 389, 1961; J. Polym. Sci., C, 4, 767, 1964; Vysokomol. Soedin. 7, 1787, 1965
[42] J. F. Brown, D. M. White J. Am. Chem. Soc. 82, 5671, 1960
[43] V. A. Kabanov, T. I. Patrikeeva, V. A. Karghin DAN, SSSR, 168, 1350, 1966, ; Vysokomol. Soedin. A 9, 332, 1967
[44] V. A. Kabanov, T. I. Patrikeeva, O. V. Karghina, V. A. Karghin Simpozionul internaţional de chimie macromoleculară Tokio—Kyoto 1966
[45] A. V. Reabov, Iu. D. Semcicov, N. N. Slavnitskaia, V. N. Vahruşeva DAN, SSSR, 154, 1135, 1960
[46] V. P. Zubov, M. B. Lovcinov, V. B. Golubev, V. F. Kulikova, V. A. Kabanov, L. S. Polak, V. A. Karghin Simpozionul internaţional de chimie macromoleculară, Tokio—Kyoto, 1966 citat în [24]
[47] B. L. Erusalimski *Mehanizm formirovania strukturî ţepi pri polimerizaţii în: Kinetika i mehanizm obrazovania i prevrascenia makromolekul* Izd. Nauka, Moskva, 1968, 113
[48] G. P. Gladîşev *Polimerizaţia vinilinîh monomerov* Izd. Akad. Nauk. Kazahskoi SSR, Alma—Ata, 1964
[49] G. C. Eastmond Encycl. Polym. Sci. Technology. 7, 361, 1967
[50] J. C. Bevington, T. D. Lewis Trans. Faraday Soc. 54, 1340, 1958
[51] H. M. Frey Proc. Chem. Soc. 385, 1959
[52] C. A. Barson, J. C. Bevington Tetrahedron 4, 147, 1958
[53] J. C. Bevington, J. Toole J. Polym. Sci. 28, 413, 1958
[54] J. C. Bevington, T. Ito Trans. Faraday. Soc. 64, 545, 1329, 1968
[55] M. Gomberg Ber. dtschen. chem. Ges. 33, 3150, 1900
[56] C. S. Marvel, J. Dee, J. O. Corner J. Am. Chem. Soc. 67, 1855, 1945
[57] J. B. Conant, H. W. Sherp J. Am. Chem. Soc. 53, 1941, 1931
[58] J. B. Conant, B. F. Chow J. Am. Chem. Soc. 55, 3475, 1933
[59] E. Müller, W. Keidaisch, Liebigs. Ann. Chem. 632, 28, 1960
[60] M. Kinoshita, N. Yoshizumi, M. Imoto Makromol. Chem. 127, 185, 1969
[61] S. C. Dickerman, I. S. Megna, M. M. Skoultki J. Am. Chem. Soc. 81, 2270, 1959
[62] J. C. Bevington *Radical polymerization.* Academic press, London 1961, 41
[63] M Szwarc J. Polym Sci. 16, 367, 1955
[64] L. J. Joung J. Polym. Sci. 54, 411, 1961
[65] N. Usi Chem. Rew. 50, 375, 1952
[66] W. G. Barb, J. H. Baxendale, P. George, K. R. Hargrave Trans. Faraday. Soc. 47, 462, 591, 1951
[67] C. Coulson *Valentnosti,* Izd. Mir. Moskva, 1965, 290

[68] F. Burkitt, C. Coulson, H. Longuet-Higgins Trans. Faraday Soc. 47, 553, 1951
[69] C. Coulson J. Chem. Soc. 1433, 1955
[70] H. S. Bagdazarian *Teoria radikalnoi polimerizații*. Izd. Nauka, Moskova, 1966, 260
[71] M. Levy, M. Szwarc J. Am. Chem. Soc. 77, 1949, 1955
[72] G. Wheland J. Am. Chem. Soc. 62, 900, 1942
[73] M. V. Bazilevskii Jurnal teoret. exp. himii 1, 642, 1963
[74] M. Dewar J. Am. Chem. Soc. 74, 3341, 3345, 3350, 3353, 3355, 3357, 1952
[75] M. Smoluchowski Z. Phys. Chem. 92, 129, 1917
[76] H. Rosman, R. M. Noyes J. Am. Chem. Soc. 80, 1410, 1958
[77] E. T. Denisov Uspehi himii 38, 1, 62, 1970
[78] P. S. Dixon, A. P. Stefani, M. Szwarc J. Am. Chem. Soc. 85, 2551, 1963
[79] R. F. Fessenden J. Phys. Chem. 68, 1508, 1964
[80] L. M. Dorfman, I. A. Taub J. Am. Chem. Soc. 85, 2370, 1963
[81] R. D. Burkhardt J. Am. Chem. Soc. 90, 273, 1968
[82] D. J. Carlson, K. U. Ingold J. Am. Chem. Soc. 90, 1055, 1968
[83] I. A. Taub, L. M. Dorfman J. Am. Chem. Soc. 84, 4053, 1962
[84] W. A. Seddon, A. O. Allen J. Phys. Chem. 71, 1914, 1967
[85] Chin-Hua S. Wu, G. S. Hammond, J. M. Wright J. Am. Chem. Soc. 82, 5386, 1960
[86] G. Czapski, B. H. Bielski J. Phys. Chem. 67, 2180, 1963
[87] R. J. Gritter, R. J. Albers, J. Org. Chem. 29, 728, 1964
[88] H. S. Blanchard J. Am. Chem. Soc. 81, 4548, 1959
[89] J. R. Thomas J. Am. Chem. Soc. 87, 3935, 1965
[90] G. A. Russel J. Am. Chem. Soc. 79, 3871, 1957
[91] J. A. Howard, K. U. Ingold Canad. J. Chem. 43, 2737, 1965; J. Am. Chem. Soc. 90, 1096, 1968
[92] P. A. Ivancenko, V. V. Haritonov, E. T. Denisov Vysokomol. Soedin. A 11, 1622, 1969
[93] R. L. Mc. Carthy, A. Mac. Lachlan Trans. Faraday. Soc. 57, 1107, 1961
[94] R. Buckley, F. Leavitt, M. Szwarc J. Am. Chem. Soc. 78, 5557, 1956
[95] H. Melville, J. Robb, R. T. Tutton Disc. Faraday Soc. 10, 154, 1951; 14, 150, 1953
[96] G. Burnett, H. Melville Chem. Rev. 54, 225, 1954
[97] R. I. Milintinskaia, H. S. Bagdazarian, E. A. Izrailevici Jurnal fiziceskoi himii 31, 1019, 1957
[98] D. Hey, G. Williams Disc. Faraday Soc. 14, 216, 1953
[99] E. Farenhorst, E. Kooyman Nature, 175, 598, 1955
[100] E. Kooyman, E. Farenhorst Trans. Faraday Soc. 49, 58, 1963
[101] A. Rembaum, M. Szwarc J. Am. Chem. Soc. 77, 4468, 1955
[102] A. Henglein, M. Boysen Makromol. Chem. 20, 83, 1956
[103] D. Braun, L. Löfflund, H. Fischer J. Polym. Sci, 58, 667, 1962
[104] D. Braun J. Polym. Sci. Part. C, 24, 7, 1968
[105] D. Braun, W. Neumann, J. Faust Makromol. Chem. 85, 143, 1965
[106] G. P. Gladîşev, K. M. Ghibov *Polimerizația pri glubokih stepeniah prevrascenia* Izd. Nauka, Alma-Ata 1968

[107] Glesston, L. Leydler, G. Eyring *Teoria absolutnîh skorostei reakţii*, GNIL Moskva, 1948
[108] E. T. Devisov Izv. A.N. SSSR, OHN, 53, 1960
[109] G. E. Zaikov, Z. K. Mayzus, N. N. Emanuel D.A.N., SSSR, 173, 859, 1967
[110] G. E. Zaikov, L. M. Andronov, Z. K. Mayzus, N. N. Emanuel D.A.N., SSSR, 174, 127, 1968
[111] L. M. Andronov, G. E. Zaikov, Z. K. Mayzus Jurnal fiziceskoi himii 41, 1122, 1967
[112] G. E. Zaikov, Z. K. Mayzus Izv. Akad. Nauk. SSSR, SH, 2265, 1968
[113] V. S. Pubov, A. L. Buceanceko Uspehi himii, 39, 1, 130, 1970
[114] A. M. Dubinskaia, P. Iu. Butiaghin Kinetika i Kataliz 9, 1016, 1968
[115] P. Iu. Butiaghin *Issledovanie elementarnîh proţesov pri mehanohimiceskih prevrasceniah v polimerah*. Dokt, dissert. Int. Him. Izd. AN SSSR, Moskva 1967
[116] S. E. Bressler, E. N. Kazbekov Uspehi himii, 26, 720, 1967
[117] F, Daiton Trans. Faraday Soc. 55, 92 a, 1959
[118] A. M. Dubinskaia, P. Iu. Butiaghin, P. P. Odinţova, A. A. Berlin Vysokomol. Soedin. B 9, 108, 1967
[119] P. Iu. Butiaghin, A. M. Dubinskaia Vysokomol. Soedin. B 9, 103, 1967
[120] N. N. Semenov *O nekotorîh problemah himiceskoi kinetiki i reakţionnoi sposobnosti.* Izd. AN, SSSR, Moskva 1958, 622
[121] Z. K. Mayzus, I. P. Skibida, N. M. Emanuel D.A.N. SSSR 131, 880, 1960
[122] J. C. W. Chien, H. Jabloner J. Polym. Sci. A I, 6, 393, 1968
[123] J. C. W. Chien, E. J. Wandenberg, H. Jabloner J. Polym. Sci. A 1, 6, 381, 1968
[124] A. V. Tobolski, P. M. Norling, N. H. Frick, H. Yu J. Am. Chem. Soc. 56, 3925, 1964
[125] L. A. Tatarenko, V. S. Pudov Vysokomol. Soedin. B 10, 287, 1968
[126] K. D. Rice, U. F. Sadjer *Sovremenîie problemî fiziceskoi organiceskoi himii*, Mir, Moskva, 1967, 498
[127] V. A. Palm *Osnovî kolicestvennoi teorii organiceskih reakţii* Izd. Himia, Moskva, 1967
[128] T. Alffrey, J. Bohrer, H. Mark *Sopolimerizaţia* Izd. Inostr. Lit. Moskva 1953, 114
[129] G. H. Williams *Uspehi stereohimii*, Goshimizdat Moskva, 1961, 478
[130] Iu. L. Spirin Uspehi himii 38, 7, 1201, 1969
[131] M. Evans, J. Gergely, E. Seaman J. Polym. Sci. 3, 886, 1948
[132] M. Evans Disc. Faraday. Soc. 2, 271, 1947
[133] T. Ri. H. Eyring J. Chem. Phys. 8, 433, 1940
[134] H. Pricthard, J. Pyke, A. Trotman-Dickenson J. Am. Chem. Soc. 77, 2629, 1955
[135] G. Pritchard, H. Prithard, H. Schiff, A. Trotman-Dickenson Trans. Faraday. Soc. 52, 849, 1956
[136] L. Pauling *Priroda himiceskoi sveazi*, Goshimizdat Moskva-Leningrad, 1947, 55
[137] A. V. Cernobai, L. I. Dmitrievskaia, J. S. Turachianţ. P. Ia. Deleatiţkaia Vysokomol. Soedin. 7, 1221, 1965
[138] A. V. Cernobai, J. S. Turachianţ, R. Iu. Deleatiţkaia Vysokomol. Soedin. 8, 997, 1966
[139] M. Imoto, M. Kinoshita, N. Nishigaki Makromol. Chem. 86, 217, 1965

[140] A. V. Cernobai, J. S. Turachianţ, R. I. Deleatiţkaia Vysokomol. Soedin. A 9, 664, 1967
[141] A. V. Cernobai, H. M. Gracev, J. S. Turachianţ, R. I. Deleatiţkaia Vysokomol. Soedin. A 9, 1470, 1967
[142] A. V. Cernobai Vysokomol. Soedin. A 10, 1716, 1968
[143] R. W. Lenz *Organic chemistry of Synthetic High Polymer.* Intersci. Publish. Div J. Willey. Sons New-York London-Sydney
[144] A. V. Cernobai IUPAC International Symposium on macromolec. Chem. Org. by Hungarian Acad. of Sci. Kinetics and mechanism of polyreactions V. III. Akad. Kiadó Budapest, 1969
[145] F. M. Lewis, F. R. Mayo J. Am. Chem. Soc. 70, 1533, 1948
[146] A. R. Bader, R. P. Buckley, F. Leavitt, M. Szwarc J. Am. Chem. Soc. 79, 5621, 1957
[147] J. W. Breitenbach, Ch. Srna Pure Appl. Chem. 4, 245, 1962
[148] M. Rätzsch, J. Zschach Plaste und Kautsch. 15, 1, 12, 1968
[149] D. Braun, H. T. Heimes Angew. Makromol. Chem. 3, 45, 122, 1968
[150] S. G. Cohen, J. Am. Chem. Soc. 69, 1057, 1947
[151] B. S. Garett, W. E. Goode, S. Gratch, J. F. Kincaid, C. L. Levesque, A. Spell, J. D. Strocupe, W. H. Watanek J. Am. Chem. Soc. 81, 1007, 1959
[152] J. W. L. Fordham, G. H. Mc Cain, L. E. Alexander J. Polym. Sci. 39, 335, 1959
[153] G. E. Ham *Vinyl. Polym.* vol. I, partea I-a New-York, Marcel Dekker Inc
[154] W. I. Benngough, R.N.G. Norrish Proc. Roy. Soc. (London) A 216, 515, 1953
[155] T. G. Fox, S. Gratch Ann. N.Y. Acad. Sci. 57, 367, 1953
[156] G. E. Ham J. Polym. Sci. 21, 337, 1956
[157] T. Nakata, T. Otsu, M. Imoto J. Polym. Sci. A 3, 3383, 1965. J. macromol. chem. 1, 553, 563, 1966
[158] J. Furukawa, T. Tsuruta, s.a. Kogyo. Kagaku Zasshi 61, 48, 1362, 1958
[159] C. H. Bamford ş.a. Trans. Faraday Soc. 59, 118, 540, 548, 1963 ibid 60, 751, 1432, 1964, ibid. 61, 1459, 1965, ibid. 62 688, 2531, 2544, 1966
[160] G. H. Olivé şi S. Olivé Makromol. Chem. 88, 117, 1965
[161] R. E. Reinhardt ş.a. J. Am. Chem. Soc. 84, 4145, 1962
[162] E. M. Kostning ş.a. Angew. Chem. 77, 313, 1964. C. H. Bamford ş.a. Chem. Ind. (London) 1627, 1965
[163] C. H. Bamford Pure and Appl. Chem. 3—4, 333, 1967
[164] W. G. Brown Makromol. Chem. 128, 130, 1969
[165] R. F. Müller Makromol. Chem. 79, 128, 1964
[166] F. R. Mayo Amer. Chem. Soc. Polym. Preprints 2, 2, 65, 1961
[167] F. R. Mayo J. Am. Chem. Soc. 90, 1289, 1968
[168] R. M. Dodson, A. G. Zielka J. Org. Chem 32, 28, 1967
[169] W. G. Brown J. Am. Chem. Soc. 90, 1916, 1968
[170] P. Weiss Pure and Appl. Chem. 15, 3/4, 587, 1967
[171] M. Yamamoto, G. Oster J. Polym. Sci. Part A—1, 4, 1683, 1966
[172] D. H. Johnson, A. V. Tobolsky J. Am. Chem. Soc. 74, 938, 1952
[173] B. Baysal, A. V. Tobolsky J. Polym. Sci., 8, 529, 1952

[174] S. S. Medvedev J. Chim. Phys. 52, 677, 1955
[175] H. W. Melville Proc. Roy. Soc. A 167, 99, 1938
[176] W. E. Mochel, J. L. Crandall, J. H. Peterson J. Am. Chem. Soc. 77, 494, 1955
[177] G. K. Oster, G. Oster, G. Prati J. Am. Chem. Soc. 79, 595, 1957
[178] T. J. Mao, R. J. Eldred Am. Chem. Soc. Polym. Preprints 6, 1, 267, 1965
[179] M. G. Evans, M. Santappa, N. Uri J. Polym. Sci. 7, 243, 1951
[180] Cr. Simionescu, D. Feldman, A. Liga Plaste und Kautschuk 13, 1, 1, 32, 1966
[181] A. A. Hiltz, E. G. Lendrat Pat. U.S.A. 2 880 152, 1959, 2 880 153, 1959, c.a. 53,127 48b, 1959
[182] J. C. Curiacose, M. C. Marcham J. Phys. Chem. 65, 2232, 1961
[183] A. A. Kachow, V. A. Ihruborich *Modifikatsia Svoistv Polimerov i polimernîh materialov* 27, 1965
[184] H. S. Bagdazarian, V. A. Krongauz, N. S. Kardas D.A.N. SSSR, 144, 101, 1962
[185] H. S. Bagdazarian, Z. A. Siniţîna D. A. N., SSSR, 147, 1396, 1962
[186] R. I. Miliutînskaia, H. S. Bagdazarian J. fiziceskoi himii, 38, 776, 1964
[187] H. S. Bagdazarian *Elementarnîie proţesî himii vîsokih energhii.* Izd. Nauka 1965, 160
[188] A. Prévot-Bernas, A. Chapiro, C. Cousen, Y. Landber, M. Magat Disc. Faraday Soc. 12, 98, 130, 1952
[189] T. S. Nikitina, H. S. Bagdazarian, *Sb. rabot po radiaţionnoi himii* Moskva, Izd. A. N. SSSR 1955, 183
[190] V. A. Krongauz, H. S. Bagdazarian Jurnal fiz. himii 32, 1863, 1958
[191] W. Seitzer, V. A. Tobolsky J. Am. Chem. Soc. 77, 2687, 1955
[192] R. Hardy, P. Albu Makromol. Chem. 42, 33, 1960
[193] M. J. Bowden, J. H. O' Donell, R. D. Sothman Makromol. Chem. 122, 186, 1969
[194] S. N. Ganz, A. P. Melnik, V. D. Parhomenko *Plazma v himiceskoi tehnologhii* Kiev, 1969, 8
[195] A. R. Denaro, P. A. Ovens, C. Crawshaw European Polymer Journal 4, 93, 1968
[196] J. Morris, A. Charlesby European Polymer Journal 2, 177, 1966
[197] M. Stuart Nature 6, 59, 1963
[198] T. William, M. W. Hayes Nature 209, 769, 1966
[199] A. W. Tickner Canad. J. Chem. 38, 87, 1961
[200] J. D. Callister, E. R. Thornton Nature, 206, 504, 1965
[201] W. Strohmeier, H. Grübel Z. Naturforsch. 206, 11, 1965
[202] G. Mignonac, R. M' Quel, H. Lecouls Bull. Soc. Chim. 2161, 1966
[203] Cr. Simionescu, N. Asandei, F. Deneş Celluloze Chem. a Tehn. 3; 165, 1969
[204] G. Boehonwer, T. Hoekstara, H. I. Waterman, J. B. Westerdijk J. Am. Chem. Soc. 37, 373, 1960
[205] M. C. Akutin, N. J. Parlaskevici, L. I. Meneş, I. I. Kogan, V. V. Rubinstein, V. V. Kotrelev Pat. URSS 127 392 (39 C, 30)
[206] Idem Plast Massî 6, 1, 1960
[207] Iasuo Kiichi, Denki Kagahu 28, 268, 1960

[208] P. M. Hay, J. P. Stevens Abstr. of Papers, 153 rd. Meeting A.C.S. Miami Beach, 1967
[209] Masav Goloda Shinku, Kagaku, 9, 67, 1961
[210] Von H. J. Kraaijveld, H. J. Waterman Brennstoff Chemie, 43, 1, 1962
[211] M. W. Ranney, W. F. O' Conor Abstr. of Papers, 153 rd Meeting A.C.S. Miami-Beach, 1967
[212] J. K. Stille, C. E. Rix J. Org. Chem. 31, 1591, 1966
[213] Cr. Simionescu, N. Asandei, F. Deneş, M. Sandulovici, Gh. Popa European Journal of Polymer 5, 427, 1969
[214] F. Deneş, I. Haiduc, C. Ungurenaşu, Cr. Simionescu Organometalic Chem. 1967
[215] A. W. Lanbengayer, O. T. Beachley J. Adv. Chem. Ser. 42, 281, 1964
[216] B. V. Tkachuk, V. V. Breshin, V. M. Klotirkin, N. P. Smeatankina Vysokomol. Soedin. A, 9, 2018, 1967
[217] A. Bradley, J. P. Hames Journal of the Electrochem. Soc. 110, 15, 1963
[218] A. Bradley Trans. Faraday Soc. 61, 773, 1965
[219] H. F. Sterling, R. C. G. Swann *Solid-State electronics* Pergamon Press vol. 8, 653, 1965
[220] C. Simionescu, şi a. Certificat de autor 50976, 1967
[221] S. L. Miller Science 117, 2351, 1953
[222] S. L. Miller Biochim. et Biophys. Acta 23, 480, 1957
[223] S. L. Miller Ann. N. Y. Acad. Sci. 68, 260, 1957
[224] S. L. Miller J. Am. Chem. Soc. 77, 2351, 1955
[225] Lu Hsi-K' un, Ghon Tsu Kang, Wang Ch' Iu-Wei, Yang Ch' I-Kuang, Ku Ti-Jen, Li Way Lang, I Ko Kuch Chi Lu c. a. 54, 4209, 1960
[226] P. H. Abelson Proc. Nat. Akad. Sci. U.S.A. 53, 1365, 1966
[227] S. I. Rasool, W. E. Mc-Govern Nature, 212, 1225, 1966
[228] C. Ponnameperuna, F. Woeller, J. Flores Abstr. of. Papers 153 rd. Meeting A.C.S. Miami-Beach I/42, 1967
[229] C. Ponnamperuno Nature 203, 273, 1964
[230] J. Oro Nature 197, 862, 1963
[231] A. I. Oparin *The Origin of Life on the Earth* Third Ed. 1957, A.P.N.Y.
[232] Cr. Simionescu, Cl. Vasiliu Oprea *Mecanochimia compuşilor macromoleculari,* Ed. Academiei, Bucureşti, 1967
[233] H. Deuel, R. Gentili Helv. Chim. Acta 39, 1586, 1956
[234] R. E. Benson, J. E. Castle J. Phys. Chem. 62, 840, 1958
[235] V. A. Karghin, N. A. Plate Vysokomol. Soedin. 1, 330, 1959
[236] N. A. Plate, V. V. Prokopenko, V. A. Karghin Vysokomol. Soedin. 1, 1713, 1959
[237] H. Grohn, R. Paudert J. Prakt. Chem. 11, 64, 1960
[238] H. Grohn, R. Paudert Wiss. Z. der T. H. für Chemie Leuna-Mersburg 3, 203, 1960/61
[239] H. Grohn, R. Paudert, B. Hoselbarth Plaste und Kautschuk 13, 1, 1966
[240] J. Kramer *Der metalische Zustand* Springer-Verlag Göttingen, 1950
[241] J. Kramer Ber. dtschen keram. Ges. 30, 204, 1954
[242] J. Kramer Acta phys. austriaca 10, 392, 1957
[243] J. Kramer Z. Physik 133, 629, 1952

[244] J. Lohff, H. Raether Naturwiss 42, 66, 1955
[245] K. Meyer *Habilitationsschrift*, Berlin, 1964
[246] V. A. Karghin, N. I. Kabanov, N. I. Rappoport-Moldtsova Vysokomol. Soedin. 3, 787, 1961
[247] A. I. Pristajniuk, S. S. Ivancev Vysokomol. Soedin. A, 12, 2, 450, 1970
[248] C. E. M. Morris, A. G. Ports Makromol. Chem. 119, 212, 1968
[249] W. Vogt, L. Dulog Makromol. Chem. 122, 223, 1969
[250] G. S. Misra V. B. Mathur Makromol. Chem. 105, 164, 1967
[251] G. S. Misra, V. R. B. Mathur Makromol. Chem. 126, 42, 1969
[252] N. Uri Chem. rev. 50, 375, 1952
[253] W. G. Barb, J. H. Baxendale, P. George, K. R. Hargrave Trans. Faraday, Soc. 47, 462, 591, 1951
[254] J. H. Baxendale, M. G. Evans, G. S. Park Trans. Faraday. Soc. 42, 155, 1946
[255] P. Davis, M. G. Evans, W. C. E. Higginson J. Chem. Soc. 2563, 1961
[256] H. Fischer Z. Naturforsch 19 a, 866, 1964
[257] R. J. Orr, H. L. Williams J. Am. Chem. Soc. 77, 3715, 1955
[258] J. H. Merz, W. A. Watters Disc. Faraday Soc. 2, 179, 1947
[259] J. W. L. Fordham, H. L. Williams J. Am. Chem. 73, 1634, 4855, 1951
[260] R. J. Orr, H. L. Williams Canad. J. Chem. 30, 985, 1952
[261] R. J. Orr, H. L. Williams J. Phys. Chem. 57, 925, 1953
[262] I. M. Kolthoff, W. Striks, M. Tanako J. Am. Chem. Soc. 77, 5215, 1955
[263] P. Davis, G. M. Evans, W. C. E. Higginson J. Chem. Soc. 2563, 1951
[264] I. S. Dainton, A. G. L. James Trans. Faraday Soc. 54, 649, 1958
[265] H. Warson Makromol. Chem. 105, 228, 1967
[266] T. Nakaya, Y. Maki, M. Imoto Makromol. Chem. 125, 161, 1969
[267] C. H. Bamford European Polymer Journal Suppl. 1, 1969
[268] Takayuki Otsu J. Polym. Sci. Part B, 5, 8, 697, 1968
[269] L. I. B. Haines, A. J. Poé Nature, 217, 59, 1968
[270] C. H. Bamford, R. Denyer Trans. Faraday Soc. 62, 1567, 1965
[271] S. Aoki, S. Shirajuji, T. Otsu Makromol. Chem. 126, 1, 1969
[272] C. H. Bamford, W. R. Mattman Trans. Faraday. Soc. 62, 2823, 1966
[273] C. H. Bamford, R. Denyer, G. C. Eastmond Trans. Faraday Soc. 61, 1459, 1965
[274] C. H. Bamford, R. Denyer, G. C. Eastmond Trans. Faraday Soc. 62, 688, 1966
[275] C. H. Bamford, R. Denyer, G. C. Eastmond Z. Naturforsch. 22 b, 580, 1967
[276] C. H. Bamford, G. C. Eastmond K. Hargreaves Trans. Faraday. Soc. 64, 1611, 1968
[277] C. H. Bamford, G. C. Eastmond W. R. Mattman Trans. Faraday Soc. 60, 1432, 1964
[278] C. H. Bamford, G. C. Eastmond, W. R. Mattman Trans. Faraday. Soc. 61, 506, 1965
[279] C. H. Bamford, C. A. Finch Trans. Faraday. Soc. 59, 540, 1962
[280] C. H. Bamford, K. Hargreaves Trans. Faraday Soc. 63, 392, 1967
[281] C. H. Bamford, K. Hargreaves Nature 292, 209, 1966

[282] C. H. Bamford, G. C. Eastmond, K. Hargreaves Trans. Faraday Soc. 64, 175, 1968
[283] E. M. Arnett, M. A. Mendelsohn J. Am. Chem. Soc. 84, 3824, 1962
[284] E. G. Kasting, H. Waarnmann, H. Reis, C. Berding Angew. Chem. Int. Ed. 4, 322, 1965
[285] C. H. Bamford, D. J. Lind Chem. Ind. 1627, 1965
[286] C. H. Bamford Pure and Appl. Chem. 3/4, 333, 1967
[287] S. B. Golstein, S. D. Stavrova, S. S. Medvedev Vysokomol. Soedin. X A, 3, 657, 1968
[288] P. J. Flory *Principles of Polymer Chemistry* Cornell Univ. Pres. Ithaca NY, 1953
[289] C. S. Marvel, R. E. Burke, O. Grunnmit *The Chemistry of Large Molecules.* Publish. Inc. N.Y. 1943 Intersci.
[290] C. S. Marvel, C. L. Levesque; C. S. Marvel, J. H. Sample, M. F. Roy; C. S. Marvel, E. H. Riddle, J. O. Corner; P. J. Flory, E. T. Wall J. Am. Chem. Soc. 60, 280, 1938; J. Am. Chem. Soc. 61, 3241, 1939, J. Am. Chem. Soc. 64, 92, 1942; J. Am. Chem. Soc, 61, 1518, 1939; ibid. 64, 177, 1942; J. Am. Chem. Soc. 62, 803, 1940; ibid. 63, 821, 1944; ibid. 64, 269, 1942
[291] C. S. Marvel, C. E. Denoon J. Am. Chem. Soc. 60, 1045, 1938
[292] P. Flory, F. Leutner J. Polym. Sci. 3, 880, 1948; 5, 267, 1950
[293] C. W. Wilson, E. R. Santee J. Polym. Sci. 1, 1305, 1963
[294] F. A. Bovey, E. W. Anderson, D. C. Douglas, J. A. Manson J. Chem. Phys. 39, 1199, 1963
[295] R. J. Abraham, H. W. Melville, D. V. Ovenall, D. H. Whiffen Trans. Faraday Soc. 54, 1133, 1958
[296] D. J. E. Ingram, M. C. R. Simows J. Chem. Soc. 277, 1959
[297] M. C. R. Simows Trans. Faraday. Soc. 54, 409, 1959 J. Chem. Soc. 277, 1959
[298] L. H. Piette *NMR and ESR Spectroscopy*. Pergamon Press, London, 1960, 218
[299] P. Kourim, K. Vacek Tetrahedron Letters 1051, 1962
[300] M. C. R. Simons J. Chem. Soc. 1188, 1963
[301] H. Fischer Polymer Letters 2, 529, 1964
[302] H. Fischer Z. Naturforsch. 19 a, 866, 1964
[303] C. Corvaja, H. Fischer, G. Geacometti Z. Phys. Chem. 45, 1, 1965
[304] H. Fischer, G. Geacometti Lucr. IUPAC Praga, 1965
[305] H. Jashida, B. Rånby Lucr. IUPAC Praga, 1965
[306] C. H. Bamford, A. Bibly, G. E. Eastmond Lucr. IUPAC, Praga 1965
[307] C. H. Bamford, G. E. Eastmond, I. Sakai, Nature, 200, 1284, 1963
[308] J. H. O'Donell, B. Mc. Garvey, H. Moravetz J. Am. Chem. Soc 86, 2322, 1964
[309] G. Natta, M. Farina, M. Peraldo J. Polym. Sci. 43, 289, 1960
[310] G. Natta Angew. Chem. 68, 393, 1956
[311] F. A. Bovey, G. V. D. Thiers J. Polym. Sci. 44, 173, 1960
[312] M. L. Huggins J. Am. Chem. Soc. 66, 1991, 1944
[313] B. D. Coleman J. Polym. Sci. 31, 155, 1958
[314] F. A. Bovey J. Polym. Sci. 46, 59, 1960
[315] T. G. Fox, H. W. Schneko Polymer 3, 575, 1962
[316] S. Satoh J. Polym. Sci. A, 2, 5221, 1964
[317] R. J. Grisenthwaite, R. F. Hunter Chem. Ind (London) 719, 1958

[318] I. Rosen, P. H. Burleigh, J. F. Gillspil, J. Polym. Sci. 54, 31, 1961
[319] F. A. Bovey, G. V. D. Tiers Chem. Ind. 1826, 1962
[320] O. C. Bockman J. Polym. Sci. A, 3, 3399, 1965
[321] G. V. D. Tiers, F. A. Bovey; W. L. Miller, W. S. Brey, G. B. Butler J. Polym. Sci. 47, 479, 1960; J. Polym. Sci. 54, 329, 1961
[322] F. A. Bovey J. Polym. Sci. A, 1, 843, 1963
[323] F. A. Bovey, E. W. Anderson, D. C. Douglas, J. A. Manson J. Chem. Phys. 33, 1199, 1963
[324] H. Fischer Koll. Z. 206, 131, 1965
[325] M. Imoto, T. Otsu, J. Harada Makromol. Chem. 65, 180, 1963
[326] M. Imoto, T. Otsu, M. Nakabayashi Makromol. Chem. 65, 194, 1963
[327] N. Grassie *The chemistry of high polymer degradation processes.* Butterworths Publ. Ltd. London 1956
[328] B. Baysal, A. V. Tobolsky, J. Polym. Sci. 8, 529, 1952
[329] C. H. Bamford, A. D. Jenkins Nature, 176, 78, 1955
[330] C. H. Bamford, A. D. Jenkins Trans. Faraday. Soc. 56, 907, 1960
[331] P. W. Allen, G. Ayrey, C. G. Moore J. Polym. Sci. 36, 55, 1959
[332] C. H. Bamford, R. W. Dyson G. G. Eastmond Comunicare la Congresul IUPAC Praga, 1965
[333] G. M. Burnett *Mechanism of polymer reactions* Intersci. Publish. N.Y. 1954
[334] A. F. Trotman-Dickenson *„Gaskinetics"* Buterworths Publ. Ltd. London 1955
[335] P. S. Dikson, A. P. Stefani, M. Szwarc J. Am. Chem. Soc. 85, 255, 1963
[336] J. C. Bevington, H. W. Melville, R. P. Taylor J. Polym. Sci. 12, 449, 1954
[337] G. Ayrey, C. G. Moore J. Polym. Sci. 36, 41, 1959
[338] G. V. Schulz, G. Henrice-Olivié, S. Olivié Makromol Chem. 37, 88, 1959
[339] S. W. Benson, A. M. North J. Am. Chem. Soc. 84, 935, 1962
[340] S. W. Benson, A. M. North J. Am. Chem. Soc. 81, 1339, 1959
[341] A. M. North, G. A. Reed Trans. Faraday. Soc. 57, 859, 1961
[342] R. D. Burkhart J. Polym. Sci. A, 3, 883, 1965
[343] A. M. North, E. A. Reed J. Polym. Sci. A, 1, 1311, 1963
[344] P. Hayden, H. W. Melville J. Polym. Sci. 43, 201, 1960
[345] M. Grassie, E. Vance Trans. Faraday. Soc. 52, 727, 1956
[346] T. Manabe, T. Otsumi, S. Okamura J. Polym. Sci. 58, 121, 1962
[347] A. Chapiro, M. Magat, J. Sebban, P. Wahl Ric. Sci. Suppl. 25, 73, 1955
[348] C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston Trans. Faraday. Soc. 55, 1451, 1961
[349] S. Okamura, T. Manabe Polymer 2, 83, 1961
[350] G. Henrici Olivié, S. Olivié Makromol. Chem. 37, 71, 1960
[351] A. M. North *„The kinetics of free-radical polymerysation.* Pergamon Press N.Y. 1966
[352] G. Goldfinger Encycl. of Polym. Sci. and Technology 1967, 7, 644
[353] S. G. Foord J. Chem. Soc. 48, 1940
[354] P. D. Barlett, H. Kwart J. Am. Chem. Soc. 72, 105, 1950
[355] G. S. Hammond, J. N. Sen, C. E. Boozer J. Am. Chem. Soc. 77, 3244, 1955
[356] C. Walling *Free radicals in solution* John Wiley and Sons. Inc. N.Y. 1957, 1964
[357] F. Tüdös, F. F. Berezhnikh, M. Azori Acta chim. Acad. Sci. Hung. 24, 91, 1960

[358] F. R. Mayo, M. Strassberger Chem. Ber. 80, 232, 1947
[359] L. V. Ruban, A. L. Buceacenko, M. B. Neiman Vysokomol. Soedin A. IX, 7, 1559, 1967
[360] C. C. Price, D. A. Durham J. Am. Chem. Soc. 65, 757, 1943
[361] J. L. Kice J. Am. Chem. Soc. 6274, 1954
[362] J. W. Breitenbach, A. J. Renner Canad. J. Res. B, 28, 507, 1950
[363] M. S. Kharash, F. Kawahara, W. Nuclenberg J. Org. Chem. 19, 1977, 1954
[364] S. G. Cohen J. Am. Chem. Soc. 69, 1057, 1947
[365] F. A. Bovey, I. M. Kolthoff J. Polym. Sci. 5, 569, 1950
[366] J. L. Shring, H. N. Alyea J. Am. Chem. Soc. 75, 2917, 1952
[367] J. C. Bevington, N. A. Ghanen, H. W. Melville Trans. Faraday. Soc. 51, 946, 1955
[368] F. L. Funt, F. D. Williams J. Polym. Sci. 57, 711, 1962
[369] J. C. Bevington, N. A. Ghanen H. W. Melville J. Chem. Soc. 2822, 1955
[370] P. D. Barlett, G. S. Hammond, H. Kwart Discussions Faraday. Soc. 2, 342, 1947
[371] E. P. Bonsall, L. Valentine, W. H. Melville Trans. Faraday. Soc. 49, 686, 1953
[372] J. L. Kice J. Polym. Sci. 19, 123, 1956
[373] A. F. Bickel, W. A. Waters J. Chem. Soc. 1764, 1950
[374] F. Lopez-Aparicio, W. A. Waters J-Chem. Soc. 4666, 1952
[375] J. W. Breitenbach, H. Schneider Ber. 76, 1088, 1943
[376] H. Svers, K. Pilch, H. Rudorfer Z. Phys. Chem. A, 179, 361, 1937
[377] S. Tsurata, H. Nakamura Nippon Kagaku Zasshi 70, 339, 1949
[378] B. A. Dolgoplask, G. A. Parfenova J. Obsc. himii 27, 3083, 1957
[379] B. V. Erofeev, S. F. Naumova *Sb. rabot Akad. Nauk. belorusk SSSR* Inst. Himii 6, 190, 1958
[380] R. G. Caldwell, J. L. Ihrig J. Am. Chem. Soc. 84, 2878, 1962
[381] P. D. Barlett, H. Kwart J. Am. Chem. Soc. 74, 3969, 1952
[382] F. Tüdös, I. Kendi, N. Azori Vysokomol. Soedin. 4, 1262, 1962
[383] N. Ivamoto, O. Simamura J. Org. Chem. 23, 408, 1958
[384] J. L. Ihrig, R. K. L. Wang J. Polym. Sci. 33, 457, 1957
[385] G. S. Hammond, B. P. Barlett J. Polym. Sci. 6, 617, 1950
[386] F. Tüdös, F. Kende, L. Sumegi Pat. Ungar 150, 550, 1963 c.a. 60, 3121, 1954
[387] K. Noma, O. Nishiuro, A. Ichiba Kobunshi Kagaku, 10, 231, 1953
[388] R. V. Subramanian, A. B. Deshpane J. Sci. Ind. Res. (India) B, 20, 73, 1961
[389] J. L'Orien, F. Gornich J. Am. Chem. Soc. 77, 4757, 1955
[390] S. Fujii, S. Tanaka, S. Sutani J. Polym. Sci. 20, 584, 1956
[391] C. C. Price J. Am. Chem. Soc. 65, 2390, 1943
[392] C. C. Price, D. H. Read J. Polym. Sci. 1, 44, 1946
[393] C. C. Price, *Reactions at Carbon-carbon double bounds*. Intersc. Pubblish. Inc. N.Y. 1946,85
[394] S. G. Cohen J. Polym. Sci. 2, 511, 1947
[395] R. L. Franck, C. E. Adams J. Am. Chem. Soc. 68, 908, 1946
[396] J. W. Breitenbach, A. J. Renner Can. J. Res. B, 28, 507, 1950

[397] F. A. Bovey, I. M. Kolthoff J. Polym. Sci. 5, 569, 1950
[398] H. Mark, A. V. Tobolsky *Physical Chem. of high Polym. systems* vol. 2 Intersc. Publish. Inc. N.Y. 1950, 416
[399] W. P. Norris J. Am. Chem. Soc. 81, 4239, 1959
[400] I. Kar, B. M. Mandal Makromol. Chem. 127, 195, 1969
[401] R. M. Haines, W. A. Watters J. Chem. Soc. (London) 4256, 1955
[402] J. W. Breitenbach, A. Fally Monatsh. 84, 319, 1953
[403] Z. A. Sinitsina, K. S. Bagdazarian J. fiz. himii 32, 2663, 1958
[404] F. Tüdös, I. Kende, M. Azori J. Polym. Sci. 53, 17, 1961
[405] F. Tüdös, I. Kende, M. Azori J. Polym. Sci. A 1, 1353, 1369, 1963
[406] F. A. Bovey, I M Kolthoff Chem. Res. 42, 491, 1948
[407] G. Goldfinger, K. F. Lauterbach J. Polym. Sci. 3, 145, 1948
[408] P. W. Parker J. Polym. Sci. 17, 156, 1955
[409] J. W. Breitenbach, H. L. Breitenbach Z. Phys. Chem. A, 190, 301, 1942
[410] P. J. Flory J. Am. Chem. Soc. 59, 241, 1937
[411] J. W. Breitenbach, A. Maschiu Z. Physik. Chem. A 187, 175, 1940
[412] S. Kamenskaia, S. S. Medvedev Acta. phys. URSS 13, 565, 1940
[413] F. R. Mayo J. Am. Chem. Soc. 65, 2324, 1943
[414] S. S. Medvedev, O. Kositskaia, E. Alexeeva J. fiz. himii 17, 391, 1943
[415] R. A. Gregy, D. M. Alderman, F. R, Mayo Am. Chem. Soc. 70, 3740, 1948
[416] R. A. Gregy, R. F. Mayo Discussion Faraday. Soc. 2, 328, 1947
[417] T. Alfrey Jr, V. Hardy J. Polym. Sci. 3, 505, 1948
[418] D. H. Johnson, A. V. Tobolsky J. Am. Chem. Soc. 74, 938, 1952
[419] J. L. O'Brien, F. Gornick J. Am. Chem. Soc. 77, 4757, 1953
[420] S. R. Palit, S. K. Das Proc. Roy. Soc. A 226, 82, 1954
[421] J. C. Bevington, T. D. Lewis Polymer 1, 1, 1962
[422] W. Cooper J. Chem. Soc. 2408, 1952
[423] Z. Laita J. Polym. Sci. 38, 247, 1959
[424] R. N. Haward, W. Simpson Trans. Faraday. Soc. 46, 204, 1951
[425] T. Ferrington, A. V. Tobolsky, J. Am. Chem. Soc. 67, 812, 816, 1945
[426] P. D. Barlett, A. Altschul J. Am. Chem. Soc. 67, 812, 816, 1945
[427] P. Hart, G. Smets J. Polym. Sci. 5, 55, 1950
[428] M. J. Roedel J. Am. Chem. Soc. 75, 6110, 1953
[429] H. W. Melville, P. R. Sewell Makromol. Chem. 32, 139, 1959
[430] C. Walling J. Pellon J. Am. Chem. Soc. 79, 4776, 1957
[431] N. G. Gaylord J. Polym. Sci. 22, 71, 1956
[432] F. M. Lewis, F. R. Mayo J. Am. Chem. Soc. 76, 457, 1954
[433] M. S. Karasch, C. H. Fuchs J. Org. Chem. 13, 97, 1948
[434] M. S. Karasch, M. Sage J. Org. Chem. 14, 537, 1949
[435] H. Taylor, A. Vernon J. Am. Chem. Soc. 52, 4708, 1930
[436] N. N. Semenov *Țepnîie Reakții* ONTI, Goshimizdat, 1934
[437] G. Schulz, E. Huseman Z. phys. Chem. 34 B, 127, 1936; 39 B, 246, 1938
[438] S. N. Kamenskaia, S. S. Medvedev Jurnal fiz. himii 14, 922, 1940
[439] H. S. Bagdazarian Jurnal fiz. himii 18, 294, 1944
[440] S. Forrd J. Chem. Soc. 48, 1940
[411] G. Goldfinger, I. Skeist, H. Mark J. Phys. Chem. 47, 678, 1943
[442] H. S. Bagdazarian Jurnal fiz. himii 20, 1415, 1946

[443] Z. A. Rogovin, L. A. Tapleakina Jurnal Prikl. himii 20, 845, 1947
[444] G. Schulz, H. Harborth Makromol. Chem. 1, 106, 1947
[445] R. Norish, R. Schmith, Nature, 150, 336, 1942
[446] S. S. Medvedev, O. M. Koriţkaia, E. N. Alexeeva Jurnal fiz. himii 17, 391, 1943
[447] L. M. Lindin, A. D. Abkin, S. S. Medvedev Jurnal fiz. himii. 21, 1269, 1947
[448] E. Tromnsdorff, H. Kohle, P. Lagally, Makromol. Chem. 1, 169, 1948
[449] A. Jenkins, D. Aubrey Encycl. Polym. Sci. Technol. 8, 84–96, 1968
[450] C. H. Bamford, W. G. Barb, A. D. Jenkins, P. F. Onyon *„Kinetics of vinyl Polymerizations by radical Mechanism"* Butterwarth Co Ltd London, 1958
[451] I. Mureşan *Chimia macromoleculelor*. Ed. didactică şi pedagogică Bucureşti 1967, 42
[452] C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston Proc. Roy. Soc. (London) Seria A, 239, 214, 1957
[453] E. Collins, F. S. Dainton, D. R. Smith, C. J. Trudell, S. Tazuke Dissc. Faraday. Soc. 29, 188, 1960
[454] M. Matsumoto, M. Maedo J. Polym. Sci. 17, 438, 1955
[455] G. Gee, H. W. Melville Trans. Faraday. Soc. 40, 240, 1940
[456] A. V. Tobolsky J. Am. Chem. Soc. 80, 5927, 1958
[457] A. V. Tobolsky, C. E. Rogers, R. D. Brickman, H. N. Freidlander J. Am. Chem. Soc. 82, 1277, 1960 J. Polym. Sci. 58, 455, 1962
[458] K. F. O'Driscoll, S. A. Mc. Ardle J. Polym. Sci. 40, 557, 1959
[459] C. Chachoty, M. Magat, L. T. Minossian J. Polym. Sci. 48, 139, 1960
[460] M. S. Maraus, W. A. Addy J. Appl. Polym. Sci. 9, 3661, 1965
[461] W. I. Bengough, H. W. Melville Proc. Roy. Soc (London) A, 225, 330, 1954 Ibid. 230, 429, 1955
[462] N. Grassie, W. H. Melville Proc. Roy. Soc. (London) A, 207, 285, 1951
[463] C. M. Burell, T. G. Mayury, W. H. Melville Proc. Roy. Soc. (London) A, 205, 309, 1951
Ibid. A, 205, 323, 496, 1951
[464] G. M. Burnett Trans. Faraday. Soc. 46, 772, 1950
[465] W. A. Noyes, A. P. Leighton *The Photochemistry of Gases*. Reinhold Publishing Corp N.Y. 1941
[466] G. P. Gladîşev *Polimerizaţia vinilnîh monomerov* Izd. Akad. Nauk Kazahs SSSR, Alma-Ata 1964
[467] M S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Belvilaqua, E. J. Hart J. Am. Chem. Soc. 71, 2, 497, 1949
[468] W. G. Burns, F. S. Dainton Trans. Faraday. Soc. 46, 411, 1950
[469] C. H. Bamford, M. Y. Dewar Nature, 158, 380, 1946; Proc. Roy. Soc. A, 192, 309, 1948
[470] C. H. Bamford, M. J. S. Dewar Proc. Roy. Soc (London) A, 197, 356, 1949
[471] P. F. Onyon Trans. Faraday Soc. 51, 400, 1955
[472] G. Schulz, G. Sing J. Prakt. Chem. 161, 161, 1943
[473] W. V. Smith, R. H. Ewart J. Chem. Phys. 16, 592, 1948
[474] A. V. Tobolsky, C. E. Rogers, R. D. Brickman J. Am. Chem. Soc. 82, 1277, 1960
[475] P. J. Flory J. Am. Chem. Soc. 59, 241, 1937

[476] M. Matheson, E. Auer, E. Bevilacqua, E. Hart J. Am. Chem. Soc. 73, 1700, 1951
[477] H. Melville, L. Valentine Trans. Faraday. Soc. 46, 210, 1950
[478] S. Fujii Bull. Chem. Soc. Japan 27, 216, 1954
[479] H. Myama Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 711, 715, 720, 1956
[480] A. Nicholson, R. Norrish 27, 216, 1954
[481] K. Heberzeiter, G. Sorge Z. Phys. Chem. (BRD) 13, 158, 1957
[482] C. H. Bamford, M. Dewar Proc. Roy. Soc. 197, 356, 1949
[483] M. Matheson, E. Auer, E. Bevilacqua, E. Hart J. Am. Chem. Soc. 71, 497, 1949
[484] W. Dixon, R. O. Norman Nature, 196, 891, 1962
[485] M. Mackay, H. Melville Trans. Faraday, Soc. 45, 323, 1949
[486] B. Chinmavanadam, H. Melville Trans. Faraday. Soc. 50, 73, 1954
[487] W. Bengongh, H. Melville Proc. Roy. Soc. 249 A, 455, 1959
[448] G. Burnett, H. Melville Proc. Roy. Soc. 189, 456, 1947
[489] G. Dixon-Lewis Proc. Roy. Soc. 198, 510, 1949
[490] M. Matheson, E. Auer, E. Bevilacqua, E. Hart J. Am. Chem. Soc. 71, 2610, 1949
[491] H. Kwart, H. Broadbent, B. Barlett J. Am. Chem. Soc. 72, 1060, 1950
[492] W. Bengongh, H. Melville Proc. Roy. Soc. 230, 429, 1955
[493] H. Miyama Bull. Chem. Soc. Japan 30, 10, 1957
[494] C. Bamford, A. Jenkins, R. Johnston Proc. Roy. Soc. 241, 364, 1957
[495] J. Ulbricht Int. Symp. on macromolecular Chem. Praga, 1965, prepint 396
[496] W. Bengough, R. Thomson Trans. Faraday Soc. 61, 1735, 1965
[497] W. Bengough Proc. Roy. Soc. 260, 205, 1961
[498] A. F. Revzin, H. S. Bagdazarian J. fiz. Himii 37, 1020, 1964
[499] F. Dainton, W. Sisley Trans. Faraday. Soc. 53, 499, 1957
[500] T. Suen, Yun Jen, J. Lockwood J. Polymer Sci. 31, 481, 1958
[501] F. Dainton, W. Sisley Trans. Faraday. Soc. 59, 1369, 1963
[502] A. North, A. Scallon Polymer, 5, 447, 1964
[503] B. Vollmert *Grundniss der makromolekularen Chemie*. Springer Verlag,Berlin Göttingen, Heidelberg, 1962
[504] R. A. Gregg, D. M. Alderman, F. R. Mayo J. Am. Chem. Soc. 70, 3740, 1948
[505] J. L. O'Brien, F. Gornick J. Am. Chem. Soc. 77, 4757, 1955
[506] J. C. Bevington *Radical polimerization*. Academic. Press. Inc. N.Y. 1961
[507] W. H. Stockmaier, L. H. Publes J. Am. Chem. Soc. 75, 3530, 1953
[508] W. V. Schulz Chem. Ber. 80, 232, 1947
[509] B. A. Dolgoplosk, D. S. Korotkina, G. A. Parfenova, B. L. Erusalimskii, E. B. Milovskaia *Voprosî himiceskoi kinetiki, katalisa i reakţionnoi sposbnosti* Izd. A.N. SSSR 1955, 303
[510] M. Kubin, L. Zikmund Collection of Czechoslovak chemical communication 32, 1, 535, 1967
[511] G. Goldfinger, S. Skeist, H. Mark J. Phys. Chem. 47, 578, 1943
[512] G. V. Schulz, M. Strassberger Chem. Ber. 80, 232, 1947
[513] H. W. Melville, W. F. Watson Trans. Faraday. Soc. 44, 886, 1948
[514] E. Hunter *Teoria polimerizării etenei prin mecanism radicalic şi cinetica reacţiei la*

presiune ridicată în: Polietilen i drughie poliolefinî. Ed. Mir., 1964
[515] G. Tamman, A. Pape Z. Anorg. Chem. 200, 113, 1931
[516] F. M. Merrett, G. R. W. Norrish Proc. Roy. Soc. (London) A, 206, 309, 1951
[517] A. E. Nicholson, G. R. W. Norrish Discussion Faraday. Soc. 22, 97, 104, 1956
[518] A. C. Toobey, K. E. Weale Trans. Faraday. Soc. 58, 2439, 1962
[519] J. C. Kilroe, K. E. Weale J. Chem. Soc. 3849, 1960
[520] A. H. Ewald Trans. Faraday. Soc. 55, 792, 1959
[521] A. C. Toobey, K. E. Weale Trans. Faraday. Soc. 38, 2446, 1962
[522] C. Walling, J. Pellon J. Am. Chem. Soc. 79, 4776, 1957
[523] H. W. Mc. Crommick J. Polym. Sci. 25, 488, 1957
[524] K. E. Weale Quart. Rev. 16, 267, 1962
[525] P. P. Kobeko J. Fiz. Himii 24, 345, 1950
[526] R. D. Snow, F. E. Frey Ind. Eng. Chem. 30, 176, 1938
[527] G. V. Schulz, F. Blaschke Z. Phys. Chem. B, 51, 75, 1942
[528] F. S. Dainton, P. A. Small, K. J. Ivin Quart. Rev. 12, 61, 1958 Trans. Faraday. Soc. 49, 441, 1953
[529] G. Gee, H. W. Melville E. F. G. Harrington, A. Robertson Trans. Faraday. Soc. 40, 240, 1944 Trans. Faraday. Soc. 38, 492, 1942
[530] C. H. Bamford Polymer 6, 63, 1965
[531] G. Gladîşev, K. Ghibov *Polimerizaţia pri glubokih stepenia prevrascenia i metodî issledovania.* Izd. Nauka Kazahskoi SSSR, Alma-Ata 1968
[532] S. S. Ivanov, A. I. Priseajniuk, V. V. Konovalenko *Osobennosti radikalnîh reakţiah na glubokih stadiah polimerizaţîi pri zavisimosti ot prirodî iniţiatora în: Kinetics and Mechanism of Polireactions vol.* III. IUPAC International Symposium on Macromolecular chemistry Hung. Acad. of Sci. Budapest, 1969, 51
[533] R. Norrish, E. Brookman Proc. Roy. Soc. 171, 147, 1939
[534] R. Norrish, R. Smith Nature, 150, 336, 1942
[535] R. Houwink, A. J. Staverman *Chemie und Technologie der Kunststoffe* Akademische Verlaggeselschaft Geest-Portig, Leipzig 1962
[536] G. V. Schulz, E. Huseman Z. Phys. Chem. B 36, 184, 1937
[537] G. V. Schulz, H. Staudinger Z. phys. Chem. B 39, 205, 1938
[538] G. V. Schulz, A. Dinglinger, E. Huseman Z. Phys. Chem. 45, 105, 1939
[539] G. V. Schulz, F. Blaschke Z. Electrochem. 43, 749, 1941
[540] E. Tromsdorff Colloqium of High Polymer, Freiburg, 1944
[541] E. Trommsdorff, H. Köhle, P. Lagally Makromol. Chem. 1, 169, 1948
[542] G. V. Schulz, F. Blaschke Z. Phys. Chem. B 50, 305, 1941
[543] S. S. Medvedev, O. Kariţkaia, E. Alexeeva J. Fiz. himii 17, 391, 1943
[544] G. M. Burnett, L. O. Loan Collect. Chem. Common. 22 Spec. issue 133, Discuss. 188, 1957
[545] G. M. Burnett, G. L. Duncan Makromol. Chem. 51, 154, 1962
[546] G. M. Burnett, G. L. Duncan Makromol. Chem. 51, 171, 1962
[547] G. M. Burnett, G. L. Duncan Makromol. Chem. 51, 177, 1962
[548] I. W. Benson, A. M. North J. Am. Chem. Soc. 81, 1339, 1959
[549] A. M. North, G. A. Reed J. Polymer Sci. A 1, 1311, 1963
[550] Yollinge *Svobodnîie radicalî v rastvorah.* Izd. Inostr. Lit. Moskva, 1960

[551] L. M. Pîrkov, S. I. Frenkel Uspehi himii 32, 305, 1963
[552] O. L. Weehler Ann. N.Y. Acad. Sci. 57, 4, 360, 1933
[553] G. Henrici-Olivié, S. Olivié Z. Elektrochem. 23, 207, 1953
[554] G. V. Schulz, G. Henrici, S. Olivié Z. Elektrochem. 60, 296, 1956
[555] S. V. Lebedev Jizni i trudî ONTI, Himteoret., 1938
[556] W. Carothers, A. Williams, A. Collins, J. Kirby J. Am. Chem. Soc. 53, 4214, 1931
[557] A. D. Abkin, S. S. Medvedev J. Fiz. Him. 13, 705, 1939
[558] J. Breitenbach, H. Preusler, H. Karlinger Monatsh. Chem. 80, 150, 1949
[559] J. Breitenbach, H. Frank Monatsh. Chem. 78, 293, 1948
J. Breitenbach, A. Fally Montash. Chem. 82, 1118, 1951
M. Staudinger, E. Huseman Ber. 688, 1618, 1935
[560] G. Miller, R. Alumbaugh, R. Brottreston J. Polymer Sci. 9, 453, 1952
[561] W. Graham C. Winkler Canad. J. research 26, 564, 1948
[562] P. S. Somtarovici, S. S. Medvedev J. Fiz. Himii 23, 1426, 1949
[563] A. N. Pravednikov, S. S. Medvedev DAN, SSSR, 109, 579, 1956
[564] W. I. Bengough, R. G. W. Norrish Nature (London) 163, 235, 1949
[565] E. Jenkel, H. Eckmans, B. Rumbach, J. W. Breitenbach, A. Schneider, Monatsh. Chem. 80, 429, 1949
[566] E. J. Arlman, W. M. Wagner J. Polymer Sci. 9, 581, 1952
[566]' C. H. Bamford, A. D. Jenkins Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A, 216, 515, 1953
[567] G. M. Burnett, W. W. Wright Proc. Roy. Soc. (London) A, 221, 28, 1954
[568] C. H. Bamford, A. D. Jenkins J. Polymer Sci. 20, 405, 1956
[569] C. H. Bamford, A. D. Jenkins Proc. Roy. Soc. (London) A, 228, 220, 1965
[570] C. H. Bamford, A. D. Jenkins, M. C. R. Simons, M. G. Towsend J. Polymer Sci. 34, 181, 1959
[571] C. H. Bamford, D. J. E. Ingrams A. D. Jenkins, M. C. R. Simons Nature (London) 175, 894, 1955
[572] C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston Trans. Faraday. Soc. 55, 418, 1959
[573] C. H. Bamford, A. D. Jenkins J. Chim. Phys. 56, 798, 1959
[574] W. M. Thomas, J. J. Pellon J. Polymer Sci. 13, 329, 1954
[575] R. G. W. Norrish, R. R. Smith Nature (London) 150, 366, 1942
[576] T. White, R. N. Haword J. Chem. Soc. 25, 1943
[577] J. Abere, G. Goldfinger, H. Vaidus, H. F. Mark J. Phys. Chem. 49, 11, 1945
[578] A. Chapiro J. Chim. Phys. 47, 747, 764, 1950
[579] G. G. Odian, A. Rossi, E. N. Trachtenberg J. Polymer Sci. 42, 575, 1960
[580] H. Gunesch, I. A. Schneider Makromol. Chem. 125, 213, 1969
[581] H. Hoppf, H. Lüssi, P. Gerspacher Makromol. Chem. 78, 37, 1964
[582] H. Hoppf, H. Lüssi, P. Gerspacher Makromol. Chem. 78, 24, 1964
[583] H. Hoppf, H. Lüssi, E. Hammer Makromol. Chem. 82, 175, 1965
[584] H. Hoppf, H. Lüssi, E. Hammer Makromol. Chem. 82, 184, 1965
[585] H. Hoppf, H. Lüssi, E. Hammer Makromol. Chem. 84, 286, 1965

[586] S. S. Medvedev *Emulsionnaia polimerizaţia în : Kinetika i mehanism obrazovania i prevrascenia makromolekul.* Izd. Nauka, Moskva, 1968, 5
[587] A. Ravve *Organic chemistry of macromolecules* London 1967
[588] W. D. Harkins J. Am. Chem. Soc. 69, 1428, 1947
[589] W. D. Harkins J. Polymers Sci. 5, 217, 1950
[590] A. I. Jurjenko J. Org. Himii 16, 1171, 1946
[591] A. I. Jurjenko, S. M. Minţ DAN, SSSR, 47, 103, 1945
[592] A. I. Jurjenko, M. Kolecikova DAN, SSSR, 47, 348, 1945
[593] A. I. Jurjenko, R. V. Kucer Kol. J. 13, 227, 1951; 14, 219, 1952; 18, 555, 1956
[594] A. I. Jurjenko, V. P. Guseakov Kol. J. 14, 140, 414, 1952; 16, 72, 1954
[595] W. V. Smith, R. H. Ewart J. Chem. Phys. 16, 592, 1948
[596] R. N. Haward J. Polymer Sci. 4, 273, 1949
[597] R. G. R. Bacon Trans. Faraday. Soc. 42, 169, 1946
[598] W. Alberts, J. Th. Overbeek J. Colloid. Sci. 14, 501, 1959
[599] B. M. E. van der Hoff Adv. in Chem. Ser. N 34, 6, 1962
[600] H. Gerrens Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 67, 741, 1963
[601] W. H. Stockmayer J. Polymer Sci. 24, 314, 1957
[602] S. S. Medvedev Coll. Czechoslov. Chem. Common. 22, 160 1957
[603] S. S. Medvedev, P. M. Homikovski, A. P. Seinker *Problemî Fiz. himii,* Moskva, Goshimizd. 1958, 5
[604] J. W. Breitenbach, K. Kuchner, H. M. Tarnowiecki Makromol. Chem. 112, 297, 1968
[605] A. I. Jurjenko, N. Ia. Ivanova, V. D. Enaliev DAN, SSSR, 123, 324, 1958
A. I. Jurjenko, V. A. Vilşamkii DAN, SSSR, 148, 1145, 1963
[606] A. I. Jurjenko, S. S. Ivancev Koll. J. 22, 120, 1960; 23, 706, 1961
[607] G. L. Melkonean, E. L. Sakarean, A. A. Saghinian, A. M. Zarafean *O strukture topohimiceskih i kineticeskih osobennosteah miţell i sloev emulgatora în : Kinetics and Mechanism of Polyreactions* vol. III Preprints IUPAC Intern. Symp. on macromolecular Chemistry, Budapest, 1969, 431
[608] G. L. Melkonean *O zakonomernosteah emulsionnoi polimerizaţii în : Kinetics and Mechanism of Polyreactions Vol.* III Preprints IUPAC Intern. Symp. on macromol Chem. Budapest 1969, 435
[609] J. T. O'Toole J. Appl. Polymer Sci. 9, 1291, 1965
[610] J. G. Brodnyan, E. Cohn-Ginsberg, T h. Kohen, J. Polymer Sci. A 3, 2392, 1965
[611] K. Kuchner Makromol. Chem. 114, 70, 1968
[612] J. W. Breitenbach, H. Edelhauser Makromol. Chem 44—46, 196, 1961
[613] D. Hummel Angew. Chem. 75, 330, 1963
[614] J. Bakker Philips. Res. Rep. 7, 344, 1952
[615] L. Horner, E. Schwenk Ann. 566, 69, 1950
[616] S. D. Stavrova, M. F. Margaritova, S. S. Medvedev Vysokomol. Soedin. 5, 1574, 1963; 7, 717, 725, 1965
[617] S. N. Trebiţîna, M. F. Margaritova, S. S. Medvedev Vysokomol. Soedin 7, 1968, 1965; 8, 532, 1966

[618] S. N. Trebiţîna, M. F. Margaritova, S. S. Medvedev DAN, SSSR, 166, 381, 1966
[619] D. French J. Polymer Sci. 32, 395, 1957
[620] A. G. Parts, D. F. Moore J. Oil and Colour Chem. Assoc. 45, 9, 1962
[621] I. A. Griţkova, M. F. Margaritova, S. S. Medvedev Vysokomol. Soedin. 6, 1880, 1964; Koll. J. 26, 168, 1964
[622] V. V. Dudukin, N. K. Nazar, I. A. Girţkova, S. S. Medvedev Vysokomol. Soedin. 9, B, 188, 1967; DAN, SSSR, 172, 1125, 1967
[623] F. S. Dainton Nature (London) 160 268, 1947
[624] F. S. Dainton J. Phys. Colloid. Chem. 52, 490, 1948
[625] W. H. T. Davison, S. H. Pinner, R. Worrall Chem. Ind. (London) 1274, 1957
[626] R. Worrall, S. H. Pinner J. Polymer Sci. 34, 229, 1959
[627] E. Collinson, F. S. Dainton, H. A. Gillis J. Phys. Chem. 63, 909, 1959
[628] S. Okamura, T. Higashimura, S. Futami Isotopes Radiation (Tokyo) 1, 216, 1958
[629] A. Chapiro, V. Stannet J. Chim. Phys. 56, 830, 1959
[630] A. D. Abkins, A. P. Sheinker, M. K. Iakovleva, L. P. Mezhisova J. Polymer Sci. 53, 39, 1961
[631] S. H. Pinner în: P. A. Plesch, *Chem. of cationic polym.* Pergamon Press Inc. N.Y. 1963
[632] Y. Amagi, A. Chapiro J. Chim. Phys. 59, 337, 1962
[633] Y. Tabata, H. Sobue, A. Hara Kogyo Kagaku Zasshi 65, 735, 1962
[634] S. Okamura, S. Futami Intern. J. Appl. Rad. Izotopes 8, 4, 6, 1960
[635] S. Okamura Izotope Rad. (Tokyo), 3, 417, 1960
[636] W. J. Burlant, D. H. Green J. Polymer Sci. 31, 227, 1958
[637] M. Magat Makromol. Chem. 35, 159, 1959
[638] G. E. Ham *Encyclopedia of Polym. Sci. and Technology vol.* 4, 1966, 169
[639] O. Leuchs Pure and Applied Chemistry 16, 4, 591, 1968
[640] Dostal Monatsh. 69, 424, 1936
[641] F. T. Wall J. Am. Chem. Soc. 63, 1862, 1941
[642] F. R. Mayo, F. Lewis J. Am. Chem. Soc. 66, 1594, 1944
[643] T. Alfrey, G. Goldfinger J. Chem. Phys. 12, 205, 1944
[644] F. T. Wall J. Am. Chem. Soc. 66, 2050, 1944
[645] R. F. Mayo Himia i tehn. polimerov 5, 3, 1967
[646] K. J. Ivin Trans. Faraday Soc. 51, 1273, 1955
[647] A. R. Mathieson J. Chem. Soc. (London) 2778, 1960
[648] C. Walling J. Polymer Sci. 16, 315, 1955
[649] F. R. Mayo, C. Walling Chem. Rev. 46, 191, 1950
[650] W. G. Barb J. Polymer Sci. 11, 117, 1953
[651] G. E. Ham J. Polymer Sci. 14, 87, 1954
[652] G. E. Ham J. Polymer Sci. 24, 349, 1957
[653] F. R. Mayo J. Am. Chem. Soc. 80, 2465, 1958
[654] M. Fineman, S. D. Ross J. Polymer Sci. 5, 259, 1950
[655] M. Abkin, S. S. Medvedev J. Fiz. Him. XXI, 11, 1269, 1947
[656] C. Walling, E. R. Briggs J. Am. Chem. Soc. 67, 1774, 1945

[657] T. Alfrey, Jr., J. J. Bohrer, H. Mark *Copolymerization*. Intersci. Publish. N.Y. London, 1952
[658] G. E. Ham *Copolymerization* Intersci. Publish. N.Y., 1964
[659] A. I. Ezrielev, E. L. Brohina, E. S. Roskin Vysokomol. Soedin. A 11, 8, 1670, 1969
[660] I. Skeist J. Am. Chem. Soc. 68, 1781, 1945
[661] E. Merz, T. Alfrey, Jr. G. Goldfinger J. Polymer Sci. 1, 75, 1946
[662] R. G. Fordyce, G. E. Ham J. Am. Chem. Soc. 73, 1186, 1951
[663] W. G. Barb J. Polymer Sci. 11, 117, 1953
[664] H. W. Melville, B. Noble, W. F. Watson J. Polymer Sci. 2, 229, 1947
[665] C. Walling J. Am. Chem. Soc. 71, 1930, 1949
[666] S. Russo, S. Munari La Chimica e l'Industria 51, 2, 133, 1969
[667] E. J. Arlman J. Polymer Sci. 17, 375, 1955
[668] M. Suzuki, H. Miyama, S. Fujimoto J. Polymer Sci. 32, 445, 1958
[669] M. Suzuki, H. Miyama, S. Fujimoto J. Polymer Sci. 37, 533, 1959
[670] M. Suzuki, H. Miyama, S. Fujimoto Bull. Chem. Soc. Japan 35, 57, 1962
[671] E. P. Bonsall, L. Valentine, H. W. Melville J. Polymer Sci. 7, 39, 1951
[672] E. P. Bonsall, L. Valentine, H. W. Melville Trans. Faraday Soc. 48, 763, 1952
[673] H. W. Melville, L. Valentine Proc. Roy. Soc. A 200, 358, 1950
[674] J. H. Bradbury, H. W. Melville Proc. Roy. Soc. A 222, 456, 1954
[675] G. M. Burnett, H. R. Gersmann J. Polymer Sci. 28, 655, 1958
[676] P. E. M. Allen, [illegible] R. Patrick Makromol. Chem. 47, 154, 1961
[677] J. N. Atherton, A. M. North Trans. Faraday Soc. 58, 2049, 1962
[678] A. M. North Polymer 4, 134, 1963
[679] A. M. North, D. Postlethwaite Polymer 5, 237, 1964
[680] A. M. North, D. Posthletwaite. Trans. Faraday. Soc. 62, 2843, 1966
[681] K. F. O'Driscoll, W. Wertz, A Hussar J. Polymer Sci. A 1, 2159, 1967
[682] S. W. Benson, A. M. North J. Am. Chem. Soc. 84, 935, 1962
[683] J. Hughes, A. M. North Trans. Faraday Soc. 62, 1866, 1966
[684] G. E. Ham J. Polymer Sci. 14, 87, 1954
[685] G. E. Ham J. Polymer Sci. 24, 349, 1957
[686] S. Russo, S. Munari J. Polymer Sci. B 5, 827, 1967
[687] J. P. Vantlook, A. V. Tobolsky J. Polymer Sci. 33, 429, 1958
[688] S. Russo, S. Munari J. Macromol. Sci. Chem. A 2, 7, 1321, 1968
[689] U. Bianchi J. Polymer Sci. A 2, 1970
[690] K. F. O'Driscoll din La chimica e L'Industria, 51, 2, 125, 1969, citat [38]
[691] H. T. Cullinan Jr. IEC Fundamentals 5, 281, 1966
[692] K. F. O'Driscoll, W. Wertz, A. Husar J. Polymer Sci. A 1, 5, 2159, 1967
[693] G. E. Ham J. Polymer Sci. 45, 177, 1960
[694] G. Goldfinger, T. Kane J. Polymer Sci. 3, 462, 1948
[695] J. Harwood J. Polymer Sci. B 2, 6, 601, 1964
[696] E. J. Cantow Ber. Bunsen Ges. phys. Chem. 70, 3, 257, 1966
[697] B. D. Coleman J. Polymer Sci. 31, 155, 1958
[698] A. Miyake, R. Chujo J. Polymer Sci. 46, 163, 1960
[699] R. L. Miller, L. E. Nielsen J. Polymer Sci. 46, 303, 1960

[700] G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori, D. Morero Chim. Ind. (Milano) 42, 125, 132, 1960
[701] F. P. Price J. Chem. Phys. 36, 209, 1962
[702] L. Peller J. Chem. Phys. 36, 2976, 1962
[703] B. D. Coleman, T. G. Fox J. Polymer Sci. A 1, 3183, 1963
[704] S. Ygarashi Polymer Letters 1, 359 1963
[705] W. Ring Polymer Letters, 1, 323, 1963
[706] M. L. Miller *The Structure of Polymers.* N.Y. Reinhold. Publ. Co. 1966
[707] C. Tosi Makromol. Chem. 108, 307, 1967
[708] G. Markert Makromol. Chem. 103, 109, 1967
[709] G. Markert Makromol. Chem. 109, 112, 1967
[710] F. Kollensky, G. Markert Makromol. Chem. 121, 117, 1967
[711] G. Markert Makromol. Chem. 126, 166, 1969
[712] P. Wittmer Makromol. Chem. 103, 188, 1967
[713] U. Johnsen, K. Kolbe Makromol. Chem. 116, 173, 1968
[714] T. Alfrey Jr, G. Goldfinger J. Chem. Phys. 12, 322, 1944
[715] R. G. Fordyce, E. C. Chapin J. Am. Chem. Soc. 69, 581, 1947
[716] T. Alfrey, G. Goldfinger J. Chem. Phys. 14, 115, 1946
[717] C. Walling, D. Seymour, K. Wolfstirn J. Am. Chem. Soc. 70, 1544, 1948
[718] A. Valvassori, G. Satori Adv. Polymer Sci. 5, 28, 1967
[719] C. Walling, E. R. Briggs J. Am. Chem. Soc. 67, 1774, 1945
[720] T. Alfrey, J. r., C. C. Price J. Polymer Sci. 2, 101, 1947
[721] R. G. Fordyce E. C. Chapin, G. E. Ham J. Am. Chem. Soc. 70, 2489, 1948
[722] A. Valvassori, G. Sartori Rend. Ist. Lombardo Sci. Lettere A, 96, 107, 1962
[723] A. Valvassori, G. Sartori, Chim. Ind. (Milan) 44, 1091, 1962
[724] G. Crespi, G. A. Valvassori G. Sartori în: *Copolymerization* Ed. G. E. Ham, N. Y. Intersci, 1964, 295
[725] G. E. Ham J. Polymer Sci. A 2, 2735, 1964
[726] S. L. Agarwal, F. A. Long J. Polymer Sci. 11, 127, 1953
[727] K. Takemoto, G. Kikuchi, M. Imoto Chem. High Polymers (Tokyo) 23, 459, 1966
[728] G. E. Ham, J. Polymer Sci. A 2, 4169, 1964
[729] G. E. Ham J. Polymer Sci. A 2, 4181, 1964
[730] R. R. Mayo J. Polymer Sci. A 2, 4207, 1964
[731] T. J. van der Hanw Polymer Letters 3, 715, 1965
[732] F. R. Mayo J. Polymer Sci. A 2, 4207, 1964
[733] G. E. Ham J. Macromol. Chem. 1, 403, 1966
[734] T. Alfrey, G. Goldfinger J. Chem. Phys. 14, 115, 1946
[735] C. Walling, D. Seymour, K. B. Wolfstirn J. Am. Chem. Soc.70, 1544, 1948
[736] G. E. Ham J. Polymer Sci. A 2, 4191, 1964
[737] J. Skeist J. Am. Chem. Soc. 68, 1781, 1946
[738] J. A. Seiner J. Polymer Sci. A 3, 2401, 1965
[739] J. A. Seiner Polymer Letters 2, 985, 1964
[740] R. J. Slocombe J. Polymer Sci. 29, 9, 1957
[741] A. I. Tarasov, V. A. Tskhai, S. S. Spaski Vysokomol. Soedin. 2, 1601 1960
[742] A. I. Tarasov, V. A. Tskai, S. S. Spaski Vysokomol. Soedin. 3, 14, 1961

[743] G. E. Ham J. Makromol. Chem. 1, 93, 1966
[744] D. G. L. James, D. Macallum Proc. Chem. Soc. 259, 1961
[745] F. R. Mayo J. Chem. Educ. 36, 4, 157, 1959
[746] M. G. Evans Dissc. Faraday Soc. 2, 271, 1947
[747] M. G. Evans, J. Gergely, E. C. Seaman J. Polymer Sci. 3, 866, 1948
[748] P. D. Barlett, K. Nozaki J. Am. Chem. Soc. 68, 1495, 1946
[749] C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn, F. R. Mayo J. Am. Chem. Soc. 70, 1537, 1948
[750] C. C. Price J. Polymer Sci. 1, 83, 1946; Dissc. Faraday. Soc. 2, 304, 1947; J. Polymer Sci. 3, 772, 1948
[751] M. Miyama, S. Fujimoto J. Polymer Sci. 54, 532, 1961
[752] T. C. Schwan, C. C. Price J. Polymer Sci. 40, 457, 1959
[753] M. Charton, A. J. Capato J. Polymer Sci. A 2, 1321, 1964
[754] L. Hammett *Phys. Org. Chem.* Mc. Graw. Hill, N.Y. 1940
[755] C. C. Price J. Polymer Sci. 3, 772, 1948
[756] L. J. Joung J. Polymer Sci. 54, 411, 1961
[757] L. A. Wall J. Polymer Sci. 2, 542, 1947
[758] N. Fuhrman, R. B. Mesrobian J. Am. Chem. Soc. 76, 3281, 1954
[759] K. Hayashi, T. Yonezawa, C. Nagata, S. Okamura, K. Fukai J. Polymer Sci. 14, 312, 1954; 20, 537, 1956
[760] T. Fueno, T. Tsuruta, Y. Furukawa J. Polymer Sci. 40, 511, 1959
[761] G. S. Levinson J. Polymer Sci. 60, 43, 1962
[762] N. Kawaba, T. Tsuruta, J. Furukawa Makromol. Chem. 51, 70, 1962
[763] H. Lüssi Makromol. Chem. 103, 62, 1967
[764] F. S. Dainton, K. J. Ivin Quart rev. 12, 61, 1958
[765] E. M. Fettes, F. O. Dawis *Polyethers*. Part. III. N.G. Gaylord Intersci. Publ. N.Y. 1962, 225
[766] J. H. Baxendale, G. W. Madaras J. Polymer Sci. 19, 171, 1956
[767] H. Staudinger, W. Heuer Ber. 67, 1164, 1935
[768] G. M. Butler, F. L. Ingley J. Am. Chem. Soc. 73, 894, 1951
[769] G. M. Butler, R. J. Angelo J. Am. Chem. Soc. 79, 3128, 1957
[770] Y. F. Jones J. Polymer Sci. 33, 7, 1958
[771] G. B. Butler, Encycl. of Polym. Sci. Vol. 4, 1966, 569
[772] P. J. Flory J. Am. Chem. Soc. 63, 3083, 1941
[773] P. J. Flory J. Am. Chem. Soc. 63, 3091, 1941
[774] P. J. Flory J. Am. Chem. Soc. 63, 3096, 1941
[775] P. J. Flory J. Phys. Chem. 46, 132, 1942
[776] W. H. Stockmayer J. Chem. Phys. 11, 45, 1943
[777] W. H. Stockmayer J. Chem. Phys. 12, 125, 1944
[778] C. Walling J. Am. Chem. Soc. 67, 441, 1945
[779] W. H. Stockmayer, L. L. Weil *Advancing Fronts In Chem.* Reinhold N.Y. 1945
[780] W. Simpson, T. Holt, R. J. Zetie J. Polymer Sci. 10, 489, 1953
[781] T. Holt, W. Simpson Proc. Soc. A, 238, 154, 1956
[782] W. Simpson, T. Holt J. Polymer Sci. 18, 335, 1955
[783] R. N. Haward J. Polymer Sci. 14, 535, 1954
[784] M. Gordon J. Chem. Phys. 22, 610, 1954
[785] M. Gordon, R. J. Rol J. Polymer Sci. 21, 27, 1956

[786] M. Gordon, R. J. Rol J. Polymer Sci. 21, 31, 1956
[787] M. Gordon, R. J. Rol J. Polymer Sci. 21, 57, 1956
[788] M. Gordon, R. J. Rol J. Polymer Sci. 21, 75, 1956
[789] H. Jacobson, W. H. Stockmayer J. Chem. Phys. 18, 1600, 1950
[790] F. E. Harris J. Chem. Phys. 23, 1518, 1955
[791] R. W. Kilb J. Chem. Phys. 62, 969, 1958
[792] F. P. Price, J. H. Gibbs, B. H. Zimm J. Phys. Chem. 62, 972, 1958
[793] F. P. Price, J. Phys. Chem. 62, 977, 1958
[794] B. H. Zimm, F. P. Price, J. P. Bianchi J. Phys. Chem. 62, 979, 1958
[795] G. B. Butler, R. L. Bunch J. Am. Chem. Soc. 71, 3120, 1949
[796] G. B. Butler, R. L. Goette J. Am. Chem. Soc. 74, 1939, 1952
[797] G. B. Butler, R. L. Goette J. Am. Chem. Soc. 76, 2418, 1954
[798] G. B. Butler, A. Grawshaw, W. L. Miller J. Am. Chem. Soc. 80, 3615, 1958
[799] C. S. Marvel, R. D. Vest J. Am. Chem. Soc. 79, 5771, 1957
[800] C. S. Marvel, R. D. Vest J. Am. Chem. Soc. 81, 984, 1959
[801] A. Crawshaw, G. B. Butler J. Am. Chem. Soc. 80, 5464, 1958
[802] J. F. Jones J. Polymer Sci. 33, 15, 1958
[803] J. F. Jones J. Polymer Sci. 33, 7, 1958
[804] W. E. Gibbs, J. T. Murray J. Polymer Sci. 58, 1211, 1962
[805] C. S. Marvel, W. E. Garrison J. Am. Chem. Soc. 81, 4737, 1959
[806] C. S. Marvel, E. J. Gall J. Org. Chem. 25, 1784, 1960
[807] N. D. Field J. Org. Chem. 25, 1006, 1960
[808] K. D. Berlin, G. B. Butler J. Am. Chem. Soc. 82, 2712, 1960
[809] G. B. Butler, D. L. Skinner *Conference on High Temperature Polymer and Fluid Research* WADC Dayton, Ohio May, 1959
[810] S. G. Matsoian, M. G. Avetian J. Obs. Himii 30, 697, 1960
[811] S. G. Matsoian, M. G. Avetian, M. G. Koskanian Vysokomol. Soedin. 2, 314, 1960
[812] S. G. Matsoaian, M. A. Eliazian, E. Ts. Gevorkian Vysokomol. Soedin. 4, 1515, 1962
[813] S. G. Matsoian, M. G. Voskanian Izv. Akad. Nauk. Arm. SSR Ser. Techn. Nauk. 16,151, 1963
[814] S. G. Matsoian, L. M. Akopian Vysokomol. Soedin. 3, 1311, 1961
[815] S. G. Matsoian, L. M. Akopian Izv. Akad. Nauk. Arm. SSR Ser. Techn. Nauk. 16,51, 1963
[816] S. G. Matsoian, G. M. Pogosian, A. A. Saakian Vysokomol. Soedin. 3, 1963, 1961
[817] S. G. Matsoian, A. A. Saakian Vysokomol. Soedin. 3, 1317, 1961
[818] S. G. Matsoian, G. M. Voskanian, A. A. Saakian Izv. Akad. Nauk. Arm. SSR, Ser. Techn. Nauk 16, 455, 1963
[819] S. G. Matsoian, N. M. Morilan, A. A. Saakian Izv. Akad. Nauk. SSR, Ser. Techn. Nauk. 15, 405, 1962
[820] S. G. Matsoian, N. M. Morilan, Izv. Akad. Nauk, Arm. SSR, Ser. Techn. Nauk. 16, 347, 1963
[821] S. G. Matsoian, N. M. Morilan Vysokomol. Soedin. 6, 945, 1964

[822] S. G. Matsoian, N. M. Morilan Izv. Akad. Nauk, Arm. SSR, Ser. Techn. Nauk. 17, 319, 1964
[823] S. G. Matsoian, N. M. Morilan Izv. Akad. Nauk. Arm. SSR, Ser Techn. Nauk, 17, 329, 1964
[824] S. G. Matsoian, M. G. Avetian J. Obsc. Himii 30, 2431, 1960
[825] M. Guaita, G. Camino, L. Trossarelli Makromol. Chem. 130, 243, 1969
[826] M. Guaita, G. Gamino, L. Trossarelli Makromol. Chem. 130, 252, 1969
[827] M. Guaita, G. Camino, L. Trossarelli Makromol. Chem. 131, 237, 1970
[828] D. S. Trifan, J. J. Hoglen J. Am. Chem. Soc. 83 2021, 1961
[829] S. G. Matsoian, G. M. Pogosian, M. A. Eliazian Vysokomol. Soedin. 5, 777, 1963
[830] W. E. Gibbs J. Polymer Sci. A 2, 4815, 1964
[831] G. Smets, M. Deval, P. Hons J. Polymer Sci. A 2, 4825, 1964
[832] J. Roovers, G. Smets Makromol. Chem., 60, 89, 1963
[833] J. Mercier, G. Smets J. Polymer Sci. 57, 763, 1962
[834] J. A. Price Patent S.U.A. 2, 871, 229, 1959
[835] W. H. Schuller, J. A. Price, S. T. Moore, W. M. Thomas J. Chem. Eng. 4, 273, 1959
[836] W. S. Friedlander, Paper 29, Am. Chem. Soc. Div. Org. Chem. Mett. San Francisco, 1958, 18 N
[837] S. G. Matsoian, M. G. Avetian, M. G. Voskanian Vysokomol. Soedin. 3, 1140, 1961
[838] S. G. Matsoian, M. G. Avetian, M. G. Voskanian Vysokomol. Soedin. 4, 882, 1962
[839] S. G. Matsoian, M. G. Voskanian, A. A. Cislakian Vysokomol. Soedin. 5, 1035, 1963
[840] J. C. H. Hwa, J. Miller J. Polymer Sci. 55, 197, 1961
[841] J. K. Stille, D. W. Thomson J. Polymer Sci. 62, 556, 1962
[842] G. B. Butler, Abstr. Papers Am. Chem. Soc. Meet San Francisco April 1958, p 6 R.
[843] A. H. Frazer, P. O'Neil Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. Preprints. 4, 1, 21, 1963
[844] W. E. Gibbs, R. M. Mc. Henry J. Polymer Sci. A 2, 5277, 1964
[845] J. N. Koral, E. M. Smolin J. Polymer Sci. A 1, 2831, 1963
[846] I. A. Arbuzova, E. N. Efremova Vysokomol. Soedin. 1, 455, 1959
[847] B. K. C. Skim, H. S. Makovski Z. W. Wilshinski Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. Polym. Preprints. 4, 1, 43, 1963
[848] L. E. Ball, H. J. Harwood Paper 39 th Meet. Am. Chem. Soc. St. Louis Missouri March 1961. Polymer Preprints. 2, 1, 59, 1961. Dissert. Abstr. 22, 1404, 1961, 61—4105. c.a. 6846, h, 1962
[849] G. B. Butler, M. L. Miles Paper 45, Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. Meet. Atlantic City N.Y. Sept. 1962. Polym. Preprints 3, 2, 288, 1962
[850] P. J. Graham, E. L. Buhle, N. Pappas J. Org. Chem. 26, 4658, 1961
[851] R. Reichen, C. S. Marvel, R. Z. Greenely J. Polymer. Sci. A 1, 2935, 1963
[852] S. G. Matsoian, M. G. Avetian, M. G. Voskanian Vysokomol. Soedin. 3, 562, 1961.

[853] T. Otsu, J. E. Mulvaney C. S. Marvel J. Polymer Sci. 46, 546, 1960
[854] W. De Winter, C. S. Marvel, A. Abdulkarim J. Polymer Sci. A 1, 3261, 1963
[855] W. L. Miller, W. B. Black Paper 51, Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. Meet. Atlantic City. N.Y. Sept. 1962
[856] R. G. Beamon Patent S.U.A. 3.048.566. 1962
[857] W. W. Moyer, D. A. Grev J. Polymer Sci. B, 29, 1963
[858] C. G. Overberger, S. Ishada, H. Ringsdorf J. Polymer Sci. 62, S 1, 1962
[859] R. C. Schulz, W. Kern Makromol. Chem. 58, 204, 1962
[860] C. Aso, I. Aito Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1426, 1962; c.a. 57, 13967 d, 1962
[861] J. N. Koral J. Polymer Sci. 61, 837, 1962
[862] R. C. Schulz Kunststoffe 47, 303, 1957
[863] C. S. Marvel, J. K. Stille J. Am. Chem. Soc. 80, 1740, 1958
[864] H. S. Makowski, K. C. Skim Paper 14, Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. Meet Cleveland, Ohio, April 1960; Polymer Preprints. 1,1, 101, 1960
[865] C. S. Marvel, R. G. Woolford J. Org. Chem. 28, 1641, 1960
[866] G. V. Topchiev, N. S. Nametkin, S. G. Durgarian, S. S. Diankov *Him. i Prakt. Primenenie Kremneorg. Soed.* Trudî Konf. Leningrad 1958, 2, 118
[867] G. B. Bulter, R. W. Stackman J. Org. Chem. 25, 1643, 1960
[868] T. G. Fox, B. S. Garret, W. E. Goode, S. Gratch, J. F. Kincaid, A. Spell, J. D. Stroupe J. Am. Chem. Soc. 80, 1768, 1958
[869] J. D. Stroupe, R. E. Hughes J. Am. Chem. Soc. 80, 3241, 1958
[870] F. A. Bovey, G. V. D. Thiers J. Polymer Sci. 44, 173, 1960
[871] W. L. Miller, W. S. Brey, G. B. Butler J. Polymer Sci. 54, 329, 1961
[872] G. V. D. Thiers, F. A. Bovey J. Polymer Sci. 47, 479, 1960
[873] J. C. H. Hwa J. Polymer Sci. 60, 512, 1962
[874] J. C. H. Hwa, H. E. Ries, J. Polymer Sci. B 2, 389, 1964
[875] J. Mercier, G. Smets J. Polymer Sci. A, 1, 1491, 1963
[876] G. Natta, Patent Belgian 549544,
[877] R. J. Angelo Polymer Preprints. 4, 1, 32, 1963
[878] S. Tocker Patent englez 893463; c.a. 57, 3635 c, 1962
[879] S. Tocker J. Am. Chem. Soc. 85, 640, 1963
[880] I. Kössler, M. Stolka, M. Mach J. Polymer Sci. C 1, 977, 1963
[881] N. G. Gaylord, I. Köessler, M. Stolka, J. Vodehnal Polymer Preprints 4, 2, 69, 1963
[882] N. G. Gaylord, I. Kössler, M. Stolka, J. Vodehnal J. Polymer Sci. A, 2, 3969, 1964
[883] C. G. Overberger, Ozaki, Mukamal Chem. Eng. News 41, 1963
[884] C. G. Overberger, Ozaki, Mukamal Chem. Eng. News 33, 1963
[885] E. W. Spanagel, W. H. Carothers J. Am. Chem. Soc. 57, 929, 1935
[886] W. H. Carothers, J. W. Hill J. Am. Chem. Soc. 55, 5043, 1933
[887] M. Stoll, A. Rouve Helv. Chim. Acta 18, 1087, 1935
[888] M. Stoll, A. Rouve, G. Stoll Helv. Chim. Acta 17, 1289, 1937
[889] H. Jacobson, W. H. Stockmayer J. Chem. Phys. 18, 1600, 1950
[890] K. Ziegler, H. Holl Ann. 528, 143, 1937
[891] K. Ziegler, N. Luttringshaus Ann. 528, 162, 181, 1937

[892] M. D. Bernett, A. Grawshaw, G. B. Butler J. Am. Chem. Soc. 81, 5946, 1959
[893] M. D. Barnett, G. B. Butler J. Org. Chem. 25, 309, 1960
[894] I. A. Arbuzova, S. A. Plotkina Vysokomol. Soedin. 6, 729, 1964
[895] G. B. Butler J. Polymer Sci. 48, 279, 1960
[896] C. F. Wilcox, S. Weinstein, W. G. Mc-Millan J. Am. Chem. Soc. 82, 82, 5450, 1960
[897] J. P. Kennedy, J. A. Hinlycky Polymer, 6, 133, 1965
[898] S. Weinstein, M. Shatavski Chem. Ind. 56, 1956
[899] L. Schmerling, J. P. Luvisi,/R. W. Welch J. Am. Chem. Soc. 78, 2819, 1956
[900] S. Winstein, M. Shatavski J. Am. Chem. Soc. 78, 592, 1956
[901] S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. 83, 1516, 1961
[902] J. Berger Chem. Zvesti 21, 193, 1967
[903] A. Chapiro J. Polymer Sci. C 4, 1551, 1964
[904] I. V. Andreeva, M. M. Koton Izv. Akad. Nauk. SSSR Otd. him. nauk 552, 1959
[905] S. Okamura, E. Kabayashi, T. Higashimura J. Polymer Sci. C 4, 827, 1964
[906] S. Okamura, T. Higashimura, K. Takeda Makromol. Chem. 51, 217, 1962
[907] V. A. Karghin, V. Kabanov, V. P. Zubov, I. M. Papisov Vysokomol. Soedin. 3, 426, 1961
[908] V. A. Karghin V. A. Kabanov, I. M. Papisov, V. P. Zubov, DAN, SSR, 141, 389 1961,
[909] V. A. Karghin, V. A. Kabanov, I. M. Papisov, J. Polymer Sci. C 4, 767, 1964
[910] N. A. Plate, V. A. Karghin, J. Polymer Sci. C4, 1027, 1964
[911] C. H. Bamford, A. D. Jenkins, Y. C. Ward J. Polymer Sci. 48, 37, 1960
[912] C. S. H. Chen J. Polymer Sci. B 2, 9, 891, 1964
[913] R. Schulz, G. Renner, A. Henglein, W. Kern Makromol. Chem. 12, 20, 1954
[914] B. Gyevi, F. Tüdös European polym. J. 5, 219, 1969
[915] B. Gyevi, F. Tüdös *Kinetics and Mechanism of polyreactions* vol. IV preprints IUPAC. INT. Symp. Budapest 1969, 127
[916] V. A. Karghin, V. A. Kabanov, V. P. Zubov, I. M. Papisov DAN, SSSR, 134, 1098, 1960
[917] R. Benssanson, R. Marx J. Polymer Sci. 48, 53, 1960
[918] T. A. Fadner, H. Moravetz J. Polymer Sci. 45, 475, 1960
[919] K. Hayaashi, H. Ochi, S. Okamura J. Polymer Sci. A 2 (6) 2929, 1964
[920] K. Hayashii, S. Okamura Makromol. Chem. 47, 230, 1961
[921] K. Hayashi, K. Kitanishi, M. Nishii, S. Okamura Makromol. Chem. 47, 257, 1961
[922] K. Hayashi, K. Kitanischi, M. Nishii, S. Okamura Makromol. Chem. 47, 237, 1961
[923] A. Chapiro, S. Penczek J. Chim. Phys. 59, 696, 1962
[924] S. Nakashio, M. Kondo, H. Tsuchida, M. Yamada S. Okamura Makromol. Chem. 52, 79, 1962

[925] V. S. Pšežeckii, V. A. Karghin Vysokomol. Soedin. Gheteroţepnie Vysokomol. Soedin. 1964, 129
[926] P. Yäger, E. S. Waight J. Polymer Sci. A 1, 1909, 1963
[927] S. Z. Jakabhazy, H. Moravetz, N. Morosoff J. Polymer Sci. 48, 195, 1960
[928] S. Okamura, K. Hayashi, K. Kitanishi J. Polymer Sci. 58, 925, 1962
[929] G. Adler, D. Ballantine, B. Baysal J. Polymer Sci. 48, 195, 1960
[930] C. H. Bamford, G. C. Eastmond, J. C. Ward Nature, 192, 1036, 1961
[931] Y. Tabata, T. Suzuki Makromol. Chem. 81, 223, 1965
[932] P. J. Fydelor, A. Charlesby Internat. Symp. on makromolecular Chem. Praha, 1965
[933] D. Y. Grabar, C. S. H. Chen J. Polymer Sci. C 3, 105, 1963
[934] T. A. Fadner, I. Rubin, H. Moravetz J. Polymer Sci. 37, 549, 1959
[935] B. Baysal, G. Adler, D. Balantine, P. Colombo J. Polymer Sci. 44, 117, 1960
[936] G. Adler, W. Reams J. Polymer Sci. A 2, 6, 2617, 1964
[937] G. Hardy, J. Warga Magyar Kém. Folyoirat, 70, 258, 1964
[938] V. S. Pšežeckij, V. A. Karghin, A. T. Kopančan, L. F. Rybriakova Vysokomol. Soedin. 6, 8, 1442, 1964
[939] V. S. Pšežeckij, V. A. Karghin, N. A. Bach Vysokomol. Soedin. 4, 728, 1962
[940] V. S. Pšežeckij, V. A. Karghin, N. A. Bach Vysokomol. Soedin. 3, 925, 1961
[941] A. Hoffman, J. Polymer Sci. 34, 241, 1959
[942] A. Chapiro, G. Hardy J. Chim. Phys. 59, 993, 1962
[943] A. Chapiro, Atomic. Energy. Comiss. TID 136, 7643, 1962
[944] J. Amagi, A. Chapiro J. Chim. Phys. 59, 537, 1962
[945] R. Benssanson, M. Durup, A. Dworkin, A. Magat, R. Marx, H. Szwarc Disc. Faraday Soc. 36, 177, 1963
[946] A. Chapiro, M. Pertessis Cann. Lab. Chim. Radiat. 1961/1962
[947] C. Spritzer, C. Sella, A. Chapiro Compte. Rendu 260, 2789, 1966
[948] A. Chapiro, D. Roussel Int. Symp. on macromolecular Chem. Praha 1965
[949] J. Pavlinek, J. Berger, A. Chvála Chem. Zvesti 20, 351, 1966
[950] Y. Dabata, Y. Hasisuma, H. Sobuie J. Polymer Sci. A 2, 6, 2647, 1964
[951] A. Chapiro, A. Jendrykovška-Bonnamour, D. Russel Compt. Rend. 258, 914, 1964
[952] I. M. Barkalov, V. I. Goldanski, N. S. Enikolopian, S. F. Teneckova, G. M. Trofimova J. Polymer Sci. C 4, 897, 1964
[953] A. Charlesby, P. G. Garrat, J. Morris Nature 196, 574, 1962
[954] J. Kroh, W. Pekala Bull. Acad. Pol. Sci 12/6, 419, 1964
[955] F. L. Hirshfeld, G. M. Schmidt J. Polymer Sci. B 2, 4, 375, 1964
[956] N. N. Semenov J. Polymer Sci. 55, 563, 1961
[957] F. W. Stacey, J. L. Sauer, B. C. McKusick, H. Moravetz J. Am. Chem. Soc. 81, 987, 1959
[958] C. S. H. Chen J. Polymer Sci. 62, 38, 1962
[959] G. Hardy, K. Nyitray, G. Kovács, N. Fedorova, J. Warga Int. Symp. Rad. Chem. Tihany 1962

[960] A. Chapiro, J. Polymer Sci. C 4, 1551, 1964
[961] S. Okamura, M. Nishii, K. Hayashi Kagaku to Kogyo 14, 782, 1961
[962] H. Sobue, Y. Tabata, M. Hiraoka J. Polymer Sci. C 4, 943, 1964
[963] Y. Tabata, J. Polymer Sci. C 4, 894, 1964
[964] Y. Tabata, B. Saita, H. Shibano, H. Sobue, K. Oshima Makromol-Chem, 76, 89, 1964
[965] V. S. Ivanov, T. A. Suchih, J. V. Medvedev, A. C. Breger, V. B. Osipov, V. A. Goldin Vysokomol. Soedin. 6, 5, 782, 1964
[966] J. F. Brown, D. H. White J. Am. Chem. Soc. 82, 5671, 1960
[967] D. H. White J. Am. Chem. Soc. 82, 5678, 1960
[968] H. Sobue, Y. Tabata J. Polymer Sci. 45, 469, 1960
[969] Y. Tabata, E. Oda şi H. Sobue J. Polymer Sci. 45, 481, 1960
[970] A. Charlesby, P. G. Garratt, J. Morris Nature, 196, 574, 1962
[971] G. Hardy, K. Nyitray, J. Varga, J. Kovacs, N. Fedorova J. Polymer. Sci, C 4, 923, 1964
[972] M. Magat, J. Polymer Sci. 48, 379, 1960
[973] Y. Tabata, H. Kitano, H. Sobue J. Polymer Sci. A 2, 8, 3639, 1964
[974] R. Benssanson, A. Dworkin, R. Marx J. Polymer Sci. C 4, 881, 1964
[975] I. M. Barkalov, V. I. Goldanski, N. S. Enikolopian, S. F. Terechova, G. M. Trofimova DAN, SSSR, 147, 395, 1962
[976] Y. Tabata, H. Kimura, K. Matsuzachi, K. Oshima Int. Symp. on makromolecular Chem. Praha 1965
[977] E. I. Finkelstein, A. D. Abkin DAN, SSSR, 174, 4, 887, 1967
[987] E. I. Finkelstein, Vysokomol. Soedin. 11 B, 6, 399, 1969
[979] M. G. Evans, J. Gergely, E. C. Seaman J. Polymer Sci. 3, 866, 1948
[980] J. Halpern A. Pople J. Chem. Phys. 20, 744, 1952
[981] J. G. Fee, W. S. Post, L. P. Witnauer J. Polymer Sci. 33, 95, 1958
[982] A. Restaino, R. B. Mesrobian, H. Moravetz, D. S. Balantine, G. J. Dienes, D. J. Metz J. Am. Chem. Soc. 78, 2939, 1956
[983] C. S. H. Chen, D. G. Grabar J. Polymer Sci. C 4, 849, 1964
[984] A. Chapiro, M. Zumer J. Chim. Phys. 120, 947, 1965
[985] G. Hardy, J. Varga Acta. Chim. Acad. Sci. Hung. 40, 419, 1964
[986] G. Hardy, K. Nyitray, J. Varga, G. Kovacs N. Fedorova J. Polymer Sci. C 4, 923, 1964
[987] G. Hardy Allg. und Praktische Chemie, 20, 5, 133, 1969
[988] T. Y. Majuri J. Polymer Sci. 15, 297, 1955

ERATA

Pag.	Rîndul	În loc de:	Se va citi:
50	2	$C_6H_5-CH_2-CH-CH-CH-C_6H_5$ (anhidridă: $O=C$, $C=O$, O)	$C_6H_5-CH_2-CH(C_6H_5)-CH-CH-C_6H_5$ (anhidridă: $O=C$, $C=O$, O)
150	reacţia [3–18]	$=A\left[\text{O N (naftalină)}\right]$	$\left[A=\text{O N (naftalină)}\right]$
165	reacţiile: [3–54] [3–55]	$-CH_2-CH-$ / C_6H_4 / I (Li, M)	$-CH_2-CH-$ / C_6H_4 I (Li, M)
186	6	miceşti	micşti
193	5	trilenilalan	trifenilalan
	13	termostate	termostabilitate
296	ec. [2–31]	$Y-CH_2-CH$ / $C_5H_4N^+$ / R	$Y-CH_2-\overline{C}H$ / $C_5H_4N^+$ / R
347	[2–142]	$CH_2-\dot{C}H_2-CH_2-$ / C_6H_5	$\dot{C}H_2-CH_2-CH_2$ / C_6H_5
564	[2–708]	$\ldots=\left\{[M_1]+\frac{[M_2]}{r_{12}}+\frac{[M_3]}{r_{13}}\right\}:[M_2]:[M_4]$	$\ldots=\left\{[M_1]+\frac{[M_2]}{r_{12}}+\frac{[M_3]}{r_{13}}\right\}:[M_2]:[M_3]$
600	22 (schema)	$\ldots\xrightarrow{[M]}-CH_2-$ (X–, X–) $\rightarrow$	$\ldots\xrightarrow{[M]}-CH_2-$ (X–, X–) $\rightarrow$

Tratat de chimia compuşilor macromoleculari